土壤有机污染物界面行为与调控原理

朱利中　著



(X-0919.01)

土壤有机污染物界面行为与调控原理

www.sciencep.com



销售分类建议：环境科学

定 价：98.00 元



中国科学院科学出版基金资助出版

土壤有机污染物界面行为与调控原理

朱利中　著

科学出版社

北　京

内 容 简 介

土壤污染日益受到人们重视，而其中有机污染物的界面行为及其调控原理是目前国内外土壤科学研究的前沿和热点之一。本书共5章，第1章介绍了有机污染物环境界面行为与调控技术原理及其研究进展，后续4章依次详细阐述了典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制、有机污染物在土壤微界面的吸附行为及机理、土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术、有机污染场地/土壤修复技术等内容。

本书可供环境、土壤、资源、农业、生态等领域相关科技工作者、管理人员及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤有机污染物界面行为与调控原理/朱利中著. —北京：科学出版社，2015. 4

ISBN 978-7-03-044161-4

Ⅰ. ①土… Ⅱ. ①朱… Ⅲ. ①土壤污染-有机污染物-污染防治-研究 Ⅳ. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 082018 号

责任编辑：朱 丽 杨新政 / 责任校对：赵桂芬
责任印制：肖 兴 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
北京通州皇家印刷厂印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2015年4月第 一 版 开本：720×1000 1/16
2015年4月第一次印刷 印张：18 1/4 插页：1
字数：350 000

定价：98.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

前　言

目前，我国约有五分之一农田土壤受到不同程度的污染，影响农产品安全乃至土壤本身的生产功能。与此同时，随着我国城市化进程的加速和产业结构的调整，大量污染企业关停或外迁，留下许多高风险工业污染场地/土壤急需修复。环境界面行为始终贯穿于污染物迁移转化及生物生态效应的整个生命周期，多介质界面行为研究是人类认知污染物环境过程、发展污染控制与修复新技术的重要基础。由于土壤介质的复杂性和非均一性，有机污染物的界面行为通常呈非线性，导致人们不能准确预测并有效调控其环境过程，难以为土壤污染控制与修复提供理论依据。因此，有机污染物的非线性界面行为、分子机理及调控原理是国内外环境/土壤科学研究的前沿和热点之一。

十多年来，本课题组在国家自然科学基金（20125719、20737002、21137003）和国家重点基础研究发展计划（2014CB441100）等项目的资助下，紧密结合我国土壤污染防治的重大需求，以有机污染物界面行为及生物有效性调控原理为核心，深入研究了有机污染物多介质界面行为及分子机理、生物有效性调控方法、有机污染场地/土壤增效修复新技术原理等，取得了一系列成果：揭示了有机污染物非线性界面行为的分子机理，加深了对有机污染物非线性界面行为本质的认识；提出了土壤有机质是非线性吸附行为的主导源，发现土壤中纳米颗粒团聚重组及其选择性结合有机质可影响有机污染物的非线性界面行为；证实了有机质吸附相变-锁定作用及导致有机污染物脱附滞后性的微观机制。基于土壤沉积物有机质（SOM）含量和有机污染物溶解度参数，建立了定量预测实际环境中低浓度有机污染物非线性吸附行为的数学模型，为准确预测有机污染物环境界面行为、发展污染控制与修复新技术提供了科学依据。发展了基于多介质微界面行为的有机污染物生物有效性调控的系列方法，提出用生物炭/表面活性剂增强土壤吸附固定-阻控植物吸收积累有机污染物；阐明了表面活性剂强化植物-微生物原位修复有机污染农田土壤的调控原理，以改善土壤环境质量；为土地资源持续利用和安全农产品生产提供了新途径。阐明了混合表面活性剂调控有机污染物固-液界面行为、增效修复有机污染场地/土壤的基本原理，攻克了传统表面活性剂增效修复技术洗脱效率低、成本高等关键难题；部分成果已成功用于有机污染场地/土壤的修复工程。

本书是在总结课题组“典型有机污染物多介质界面行为与调控原理”相关成果基础上撰写的，介绍了有机污染物环境界面行为与调控技术原理及其研究进展，详细阐述了典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制、有机污染物在土壤微

界面的吸附行为及机理、土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术、有机污染场地/土壤修复技术等。在此特向先后参加课题研究的陈宝梁、刘勇建、杨坤、林道辉、高彦征、赵保卫、王静、周文军、杨振亚、冯少良、余海粟、周溶冰、陈宇云、张明、徐远远、阮秀秀、张栋、吕黎、李峰、钟宇驰等表示衷心感谢。

本书由朱利中组织撰写，并撰写整理第 1、5 章，林道辉为主撰写整理第 2、4 章，杨坤为主撰写整理第 3 章；陈宝梁、周文军参加了书稿的撰写整理工作。

由于作者水平有限，书中不足和错误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

作　者

2015 年 1 月 12 日

目　　录

第1章　有机污染物环境界面行为与调控技术原理

1.1　环境有机污染

有机污染物，特别是持久性有机污染物（persistent organic pollutants，POPs）已严重威胁生态环境安全和人类健康。POPs是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性，能通过各种环境介质（大气、水、生物体等）长距离迁移，并长期存在于环境，进而对人类健康和环境产生严重危害的天然或人工合成的有机污染物。这些有机污染物不仅具有较高的致癌、致畸、致突变效应，而且能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调以及其他器官的病变，导致皮肤出现表皮角化、色素沉着或引起心理疾患症状等。更为严重的是，一些POPs可通过其生殖遗传毒性影响后代，导致婴儿先天性畸形、新生儿免疫力下降，以及儿童性早熟等。POPs污染已成为影响人类生存与健康的重大环境问题，愈来愈受到国际社会的广泛关注。

2001年92个国家和地区签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，开始全球协作解决POPs问题。首批进入POPs名单的有12类物质，分别是艾氏剂、氯丹、滴滴涕（DDT）、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀酚、六氯苯、多氯联苯、二噁英、呋喃。2009年5月又新增了9类POPs物质：α-六氯环已烷、β-六氯环已烷、六溴二苯醚和七溴二苯醚、四溴二苯醚和五溴二苯醚、十氯酮、六溴联苯、林丹、五氯苯、全氟辛烷磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。除这些确定的POPs外，环境中还有很多具有POPs特征的有毒有害有机污染物，如量大面广的多环芳烃（polycyclic aromatic hydrocarbons，PAHs），也需加强研究、控制与管理。为切实解决POPs污染，保障公共健康，树立负责任大国的形象，2007年4月16日国务院正式批准了《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》。

作为经济快速增长的发展中国家，我国正面临着比工业发达国家更加复杂的环境问题。一方面随着工业的快速发展，污染物排放压力不断加大；另一方面由于污染物源汇机制不清，难以有效控制环境污染。与重金属污染相比，环境有机污染更广泛、更复杂。近三十年来，我国环境POPs污染及其影响逐渐显现，局部地区已比较严重。一些区域的可食用淡水鱼中已检测到较高含量的二噁英、有机氯农药（organochlorine pesticides，OCPs）、多氯联苯（polychlorinated biphenyls，PCBs）

和多环芳烃(PAHs)等;在一些电子垃圾拆解地,由于变压器油泄漏和焚烧聚氯乙烯(polyvinyl chloride,PVC)电线等造成严重的 PCBs 和二噁英类污染,已严重威胁生态环境安全及当地居民的健康。

土壤是由固-液-气-生物构成的多介质复杂体系,是人类赖以生存的最重要的自然资源之一。由于大气的干湿沉降、污水灌溉、化肥农药施用等,导致土壤污染日趋严重。已从局部蔓延到区域,从城市、城郊延伸到乡村,从单一污染扩展到复合污染,呈现出点源与面源污染共存,生活污染、农业污染和工业排放叠加,各种新旧污染与二次污染、母体化合物与降解中间产物混合或相互复合的态势。目前,我国约有 1/5 耕地受到不同程度的污染,主要污染物包括重金属、OCPs、PAHs、PCBs 等,并呈现复合污染趋势。1983 年前,我国曾广泛使用 OCPs,六六六(HCH)、DDT、五氯酚、六氯苯等的用量居世界前列,导致约 1.4 亿亩①土壤被有机农药污染。例如,江苏省苏南地区土壤中 DDT 浓度为 100～1200 μg/kg,苏北棉区土壤 DDT 浓度最高达 1500 μg/kg。DDT 仍然是长江三角洲地区污染较重的持久性有机污染物[1]。

由于我国煤和石油等能源消耗不断增长,大量农田秸秆等生物质燃烧,向环境排放大量 PAHs。排放到大气中的 PAHs 90%以上将通过干湿沉降进入土壤/沉积物,使土壤/沉积物成为环境中 PAHs 的主要储存库[2]。我国土壤 PAHs 污染范围大、涉及面广,并呈现加重的趋势[3],其浓度已从μg/kg 上升到 mg/kg 量级,检出率从不到 20%上升到 80%以上,主要农产品 PAHs 超标率达 20%左右。例如,长江三角洲地区土壤已普遍受到 PAHs 污染,苏州农田土壤中 15 种 PAHs 总量平均达 312.5 μg/kg,最高达 3703 μg/kg,50%以上土壤受到 PAHs 污染(>200 μg/kg)[4],其对人群健康的影响已经或正在显露出来。

在浙江台州、广东贵屿等电子废物拆解地,厦门海域等区域环境中多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers,PBDEs)含量已达中度污染水平[5,6]。一些工业集聚地,土壤复合有机污染问题突出。如在浙江台州废旧电器拆解地,土壤环境 PCBs 浓度较高,并与 PAHs、OCPs 等多种有机污染物共存,形成了区域性土壤复合有机污染[7]。

土壤复合有机污染已威胁农产品安全和人群健康。我国主要茶叶品种中 16 种 PAHs 总浓度达 323～8800 μg/kg[8]。天津污灌菜地生产的蔬菜中 PAHs 高达 1690 μg/kg,白菜和西红柿中苯并芘(BaP)分别高达 12.4 μg/kg 和 4.34 μg/kg[9]。海产品、蛋类、干果以及蔬菜中均能检测出 DDT。这些持久性有机污染物可通过食物链传递在人体内富集。调查发现,香港地区母乳中 OCPs 含量高于其他地区[10]。据世界卫生组织报道,我国成年男子 HCH 摄入量是日本的 15 倍,美国的

---

① 1 亩≈666.7 m^2。

84倍;DDT摄入量是澳大利亚的16倍,日本和美国的24倍,存在较大的健康风险。

有机污染不仅危害生态环境和人体健康,还会引起食品进出口贸易的国际争端。欧盟已经制定了食品和饲料中二噁英限量标准,2002年7月开始实施,并于2005年修订了饲料中二噁英残留限量标准。美国、日本等国家,也以食品安全为由增加或修改了法规标准,提高了限制进口措施。我国相关出口企业必须采取降低或根除措施以防治二噁英等POPs污染。

综上所述,我国土壤有机污染已从局部蔓延到区域,从单一污染演变为复合污染,并通过土壤-植物系统迁移积累,影响农产品安全和人群健康。其中涉及一系列的污染物多介质界面行为。在实际环境中,界面行为决定了污染物的赋存形态,影响其源汇机制和迁移转化等环境过程;也决定了污染物的生物有效性,并影响其生物效应和环境风险。界面行为研究是环境污染控制与修复的重要基础,也是环境科学研究的前沿基础领域。因此,急需探明土壤有机污染的特征、源汇机制,开发基于多介质界面行为调控的土壤有机污染缓解与修复的实用技术,以保障土壤-植物系统安全,实现土地资源的持续利用。

开展有机污染物多介质界面行为与调控技术研究是保障环境安全和履行斯德哥尔摩公约的客观要求。针对全球范围内环境有机污染日趋严重的现实,许多国家和国际环保组织启动了不少重大研究计划,涉及有机污染物的分析方法、多介质界面行为、生态毒理、健康风险和控制技术,取得了许多重要进展。我国环境有机污染研究起步较晚,但进展非常迅速,在有机污染物分析方法、源汇机制、多介质非线性界面行为、迁移转化过程、生物生态效应和控制技术等方面取得显著的成果。

1.2　环境中有机污染物的源汇机制

环境有机污染物主要来自两个方面:①天然源:生物合成,森林、草原火灾,火山爆发等均可产生有机化合物,浓度超过一定限度时,就形成有机污染;②人为源:工业、农业和生活活动中都可能产生并向环境排放有机污染物,如石油、煤炭等化石燃料不完全燃烧会产生多种PAHs。环境有机污染是各种源综合作用的结果,不同源排放的有机污染物的种类和浓度各不相同,贡献率也不一样。因此,源解析是有效控制环境有机污染的重要前提之一。

环境中有机污染物的源解析方法研究仍处于探索和发展阶段,主要源解析方法见图1-1。定性和半定量源解析方法主要有比值法、轮廓图法和特征化合物法。以PAHs为例,不同污染源会产生不同种类和相对含量的PAHs,因此,可根据性质较接近的PAHs的浓度比值来判断污染来源。该方法简单,应用相对较多,因各种PAHs性质不同,从污染源排放的PAHs迁移转化行为会有差异,使其相对

含量发生变化，因此，比值法只能用作定性和半定量的源解析方法。通常高分子量(4 环以上)的 PAHs 主要源于石化燃料高温燃烧，而低分子量(2 环和 3 环)则主要源于石油类污染。轮廓图法是根据环境样品中主要 PAHs 的含量图与污染源特征 PAHs 含量图的符合程度来判断污染源。该方法直观明了，但需事先知道特征污染源的 PAHs 图谱。环境中 PAHs 污染源繁多，且同类污染源在不同条件下的 PAHs 图谱也有差异，因此，轮廓图法只能作为一种定性分析手段。目前许多学者致力于不同污染源标志物的研究，但该方法只能粗略识别污染源，一般不单独使用。

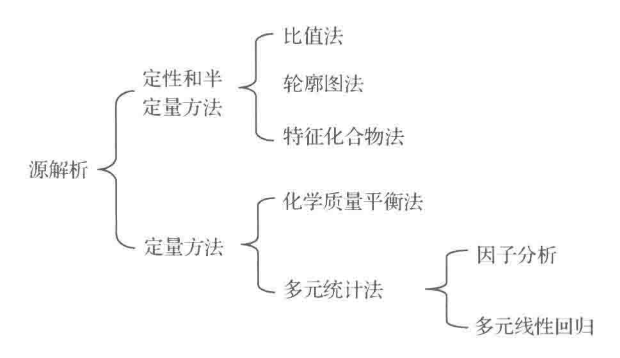


图 1-1　环境中 PAHs 源解析方法

PAHs 的定量源解析方法主要有化学质量平衡(CMB)法和多元统计法。CMB 法需要准确了解污染源的 PAHs 成分图谱，所以应用较少。多元统计法包括因子分析/线性回归(FA/MR)、目标转化因子法(TTFA)。此法需要大量数据，但不需对源排放数据进行定量计算。Simcik 等[11]用 FA/MR 定量分析了芝加哥和密歇根湖地区 PAHs 污染源，认为煤燃烧贡献率约 48%，天然气燃烧贡献率约 26%，焦炭炉的贡献率约 14%，车辆排放贡献率约 9%。笔者等[12]研究了钱塘江水和沉积物中 PAHs 的浓度水平，并通过计算蒽/(蒽+菲)[An/(An+Phen)]和荧蒽/(荧蒽+芘)[Fla/(Fla+Py)]的比值，分析评价了水和沉积物中 PAHs 的污染来源，如沉积物中 PAHs 主要来自石油污染，其次来自化石燃料的不完全燃烧。因 PAHs 可能参与各种化学及生物转化，环境中 PAHs 的源解析研究有待深入，各种源解析方法的准确性有待验证。

环境介质中有机污染物的汇机制主要包括：化学转化、降解(如光化学降解、生物降解等)、富集锁定、迁移到其他环境介质等。有机污染物的多介质环境过程，特别是污染物在大气-土壤、土壤/沉积物-水、土壤-植物间的迁移转化，决定其污染范围及影响，受到广泛的关注与研究。有机污染物进入大气后，可通过“全球蒸馏”和“蚱蜢效应”等在全球范围内重新分配。一般来说，温度较高的低纬度地区会成为 POPs 的源，高纬度地区则会成为 POPs 的汇。干、湿沉降是空气中有机污染物的

主要去除机制，也是土壤/沉积物有机污染物的重要源。有关大气中有机污染物干、湿沉降通量已有较多报道。如研究表明，瑞士西海岸13种PAHs干、湿沉降通量为0.3～2.0 μg/(m² · d)；Manchester和Cardiff地区13种PAHs干、湿沉降通量分别为1.0～24.2 μg/(m² · d)、0.8～19.6 μg/(m² · d)；希腊北部13种PAHs沉降通量为0.21～1.1 μg/(m² · d)[13]；Massachusetts海湾PAHs沉降通量分别为荧蒽130 μg/(m² · a)、菲110 μg/(m² · a)、芘98 μg/(m² · a)[14]。

有机污染物在土-水-气-生物界面的环境行为是决定其最终归趋（土壤中还是大气-水中）的重要因素，包括污染物的吸附和脱附。例如，在土-水体系中，当吸附作用占主导时，有机污染物从水相转移到土壤/沉积物中；反之土壤/沉积物则成了水中污染物的源。在实际情况下，判别土壤是大气/水中污染物的源还是汇，主要依据有机污染物的相对平衡浓度。当土壤中浓度高于平衡浓度时，土壤就成为大气/水中有机污染物的源，土壤中浓度就会不断减少。反之，土壤是有机污染物的汇，其浓度增加。为此，Duarte-Davidson等[15]引入丰度系数来表述有机污染物在气-土界面的转移趋势。当丰度系数接近1，有机污染物在气-土间达到平衡；大于1，有机污染物从土壤中挥发；小于1，有机污染物吸附至土壤介质。Cousins和Jones[16]曾计算英国一些半挥发有机污染物的丰度系数。丰度系数能比较准确地预测有机污染物在大气-土壤环境中的归趋，但存在一定的局限性，如未考虑各种物理、化学生物降解，所以，该丰度系数一般用于持久性有机污染物界面行为的预测。

目前，土壤中有机污染物的有关多介质模型和归趋模型主要基于逸度算法或矩阵算法。基于逸度算法的多介质模型主要针对污染物在多介质环境中长时间和大范围的环境行为，需要大范围测定土壤中有机污染物的含量。笔者等[17]曾利用逸度模型探讨了杭州半山钢铁工业区PAHs的土-气界面交换过程及源汇机制，发现与2008年相比，2009年16种PAHs的挥发与沉降比值均有增加，其中萘、二氢苊、苊、芴、蒽和芘等6种PAHs以挥发为主，芘由以沉降为主变为以挥发为主（图1-2）。可见，由于功能区调整，工业区内部分企业外迁，PAHs的人为源通量逐渐减少，该地区农田土壤正发生由PAHs汇向源转变。

基于矩阵算法的多介质模型可用于评估污染物及其降解产物的环境归趋。环境归趋模型可以描述多种形态污染物的环境归趋，高分辨率的环境归趋模型还包括与土壤关系十分密切的植被层，可更精确地描述污染物多个可相互转化化学形态的环境归趋，但这种模型需要输入较多的数据，且不能提供清晰的地理空间分布结果。根据区域土壤有机污染特征及源汇解析，采用相应的归趋模型可更好地揭示土壤中有机污染物的源汇关系。

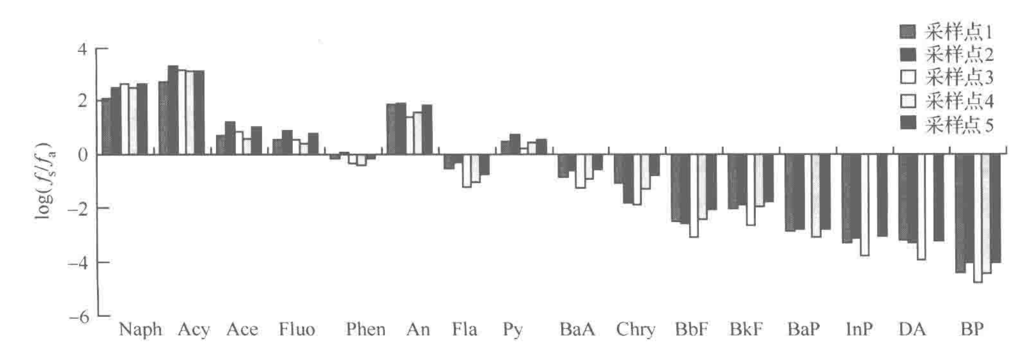


图 1-2　杭钢工业区 PAHs 挥发/沉降趋势

图中纵坐标为 2009 年的挥发/沉降比值，横坐标为 16 种 PAHs，即萘(Naph)、二氢苊(Acy)、苊(Ace)、芴(Fluo)、菲(Phen)、蒽(An)、荧蒽(Fla)、芘(Py)、苯并(a)蒽(BaA)、䓛(Chry)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-c,d)芘(InP)、二苯并(a,h)蒽(DA)、苯并(g,h,i)苝(BP)

1.3　有机污染物多介质界面行为

有机污染物进入环境后，可在大气-土壤-水体-生物系统中发生一系列的迁移、积累及转化等多介质界面行为。有机污染物多介质环境界面行为包括发生在固/液/气界面的吸附-脱附、挥发等物理过程，沉淀-溶解、氧化还原、络合、水解等化学过程，还包括发生在固/液/气-生物界面的吸附富集、跨膜/转运、转化/降解等生物过程。进入环境的有机污染物可在土壤/沉积物-水-空气-生物介质间发生迁移转化过程(图 1-3)[18]。例如，大气中有机污染物可通过干、湿沉降进入土壤/水体，有机污染物也可通过污水灌溉、农药化肥施用、地表径流等途径进入土壤；土壤中有

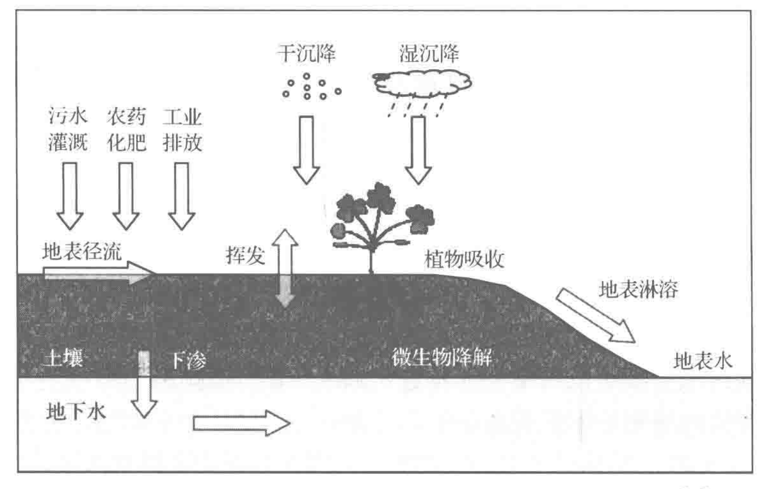


图 1-3　有机污染物在土壤-水-空气-生物介质间的迁移转化[18]

机污染物可经挥发作用进入大气;通过淋溶、解吸作用等,随地表径流进入地表水,或下渗进入地下水;有机污染物也可在土壤中发生化学降解和生物降解,其中微生物降解对有机污染物的转化起重要作用;有机污染物还可被植物吸收迁出土体,通过土壤-植物系统、经由食物链最后进入人体。土壤有机质及矿物质对污染物的吸附作用,可降低其生物有效性,并对污染物的迁移转化及区域环境过程产生重要影响。

大气中有机污染物可以气态和颗粒态形式存在,一定条件下会发生光化学降解,也会通过干、湿沉降进入土壤和水体或吸附在植物叶、茎表面[19]。国内外对大气中有机污染物的源汇机制及长距离传输过程已有较多研究。但对有机污染物多介质微界面过程研究有待深入,如有机污染物在气/水界面的环境行为会受水中溶解有机质和共存污染物影响,也会受温度、水力学条件等影响。

水中有机污染物的迁移转化行为非常复杂,可以溶解在水中或与悬浮胶体结合随水迁移、挥发进入大气、沉积到底泥、被微生物降解或光化学降解,也可以吸附在水生生物表面或进入其体内随食物链迁移[20]。国内外对有机污染物的水环境行为开展了大量研究,取得了较丰富的研究成果,但许多问题仍需深入研究,如有机污染物在水体中的赋存状态(吸附态与溶解态)及影响因素,以及吸附态与溶解态之间的转换机制等;水中溶解有机质对有机污染物在底泥、悬浮颗粒及水生生物上的吸附/解吸行为和毒性效应的影响机制等。

土壤是有机污染物重要的源和汇。大气干、湿沉降是土壤有机污染物的主要来源,如过去 100 多年中因大气沉降造成英国南部土壤 PAHs 残留量增加了 4～5 倍[21]。近几年,国内外学者较深入地研究了土壤中有机污染物的来源[22],特别是大气沉降的输入通量[23-26],但有关生物质燃烧等对土壤有机污染贡献率的研究相对较少。土壤中 PAHs 等有机污染物的赋存形态、释放行为、生物有效性(可直接利用、潜在可利用、不可利用等)等信息比较少,导致难以科学制定合理的土壤环境质量标准和污染土壤修复的技术标准。土壤中有机污染物的汇机制涉及多介质环境过程,包括通过土-气交换作用或扬尘重新进入大气;经地表淋溶、径流进入地表水或地下水;经根系摄取或叶面吸收进入农作物;通过与土壤各组分(有机质、矿物质、微生物等)的相互作用、微界面行为,形成状态各异的赋存结合物,但有关这方面的研究有待深入。

土壤对有机污染物的吸附-脱附行为是影响其迁移转化、归趋及生物有效性的重要因素[27],特别对其挥发、光解、水解和生物降解等环境化学行为有重要影响。因此,有机污染物在土壤上的吸附-脱附行为及其机理是土壤和环境科学界长期关注的重要问题。大量研究表明,土壤有机质(SOM)是主要吸附介质。1979 年,Chiou 等[28]提出非离子有机污染物在土壤/沉积物-水间的分配系数与其有机质或有机碳含量呈正相关,与土壤与沉积物的类型无关。20 世纪 80 年代,人们发现了低浓度有机污染物的非线性吸附现象,并开展了深入的研究。Chiou[29]认为有机

污染物在土壤上的吸附主要由 SOM 的分配(partition)作用所决定，也存在其他特殊作用(specific interaction)。Pignatello 和 Xing[30]将 SOM 区分为玻璃态和橡胶态，认为橡胶态 SOM 对有机污染物产生分配作用，玻璃态产生表面吸附和孔填充(hole-filling)作用。Weber 等[31]则提出"软碳"和"硬碳"概念，认为"软碳"部分对有机污染物产生分配作用，而"硬碳"部分和黏土矿物则产生表面吸附作用。进入土壤的有机污染物可通过不同吸附机制与土壤各组分发生相互作用，形成不同的赋存状态，显著改变其生物有效性和脱附动力学行为，进而影响土壤污染控制和修复方法的有效性。笔者等发现土壤黏土矿物、有机质、黑炭、纳米颗粒是有机污染物非线性吸附的贡献源，其中有机质是非线性吸附的主导源[32]，土壤/沉积物中纳米颗粒的团聚重组及其选择性结合有机质，可导致有机污染物脱附的滞后性，从而影响有机污染物的非线性界面行为[33-34]。

有机污染物与土壤有机质、矿物等组分发生作用的时间越长，有机污染物越不容易脱附，其生物可利用性越低，逐渐出现"老化"(aging)现象[35]。土壤中有机污染物的老化是由土壤介质的锁定(sequestration)作用引起的[36]。影响老化作用的因素有 SOM 的含量、土壤组成和性质、土壤孔隙结构和大小、污染物性质和浓度、共存有机物的组成和性质、土壤湿-干循环过程等环境条件，不可逆吸附及介质的反应性等。土壤中各种污染物之间也可通过交互作用形成复合污染，如进入土壤的各种表面活性剂、纳米颗粒物可影响共存有机污染物的多介质界面行为及生物有效性，由此对土壤中有机污染物的老化锁定产生重要影响。老化作用导致难以准确预测或评价土壤有机污染物的迁移转化行为和生态风险，同时使有机污染土壤修复的效率降低、所需时间延长、成本增高，乃至造成修复失败。因此，研究土壤有机污染物的锁定作用机理、影响因素及调控机制，对制定科学合理的土壤环境质量标准和污染土壤修复技术标准有重要意义。

因此，为高效实施环境有机污染控制与修复，需从分子水平深入研究环境中有机污染物的赋存状态、复合污染过程、老化锁定机制、多介质非线性界面行为与调控技术原理等，以解决有机污染控制与修复中的关键科学技术问题，为制定科学合理的有机污染物环境质量标准、拟订绿色经济高效的有机污染控制与修复技术提供理论依据。

1.4　有机污染物多介质界面行为的调控原理

界面行为决定了环境中污染物的赋存形态、迁移转化、生物有效性及生物生态效应。因此，界面行为分子机制及调控技术原理研究，是发展污染控制修复新材料与新技术的重要基础。例如，通过表面活性剂调控有机污染物的固-液界面分配行为及生物有效性，可实现土壤有机污染缓解阻控与修复的目的；既可利用表面活性

剂增强吸附固定土壤有机污染物，阻控植物吸收积累有机污染物，生产安全农产品；也可利用表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物，修复有机污染场地/土壤；或用表面活性剂将吸附在土壤固相上的有机污染物增溶-洗脱到土壤溶液中，并促进微生物降解和植物吸收有机污染物，实现表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染农田土壤[37-38]。

环境中有机污染物的控制方法主要包括物理法、化学法、焚烧法和生物法等。物理法操作相对简便，较适用于含高浓度有机污染物的工业废水、废液及事故性污染的处理，通常包括吸附、萃取、蒸馏等。常用的化学法包括湿式氧化法、超声波氧化法、超临界水氧化法、光催化法等。焚烧法最简便，适合处理高浓度的有机废水/污染土壤，但如果管理、控制不好，可能会产生毒性更大的二次污染。生物法是治理低浓度有机污染物的一种较为理想的方法，主要是利用微生物的代谢作用、植物吸收降解。

土壤多相系统中 PAHs 等有机污染物的降解主要通过土壤表面和亚表面的微生物代谢来实现。土壤微生物主要分布在 0.8～3 μm 孔隙中，而有机污染物的吸附大多发生在小于 1 μm 的微孔内，所以微生物无法直接利用大多数吸附态污染物[39-40]。此外，土壤微生物也可能无法直接利用 SOM 内的污染物。尽管有些微生物(尤其是真菌)可以通过分泌胞外酶降解有机污染物，但酶分子比有机污染物分子大许多倍，在土壤中扩散相当慢或者根本不扩散[41-42]。一般情况下，土壤微生物主要降解水相有机污染物，不易降解吸附态有机污染物。所以，PAHs 等有机污染物的生物降解取决于它们从固相向液相的迁移率；另一方面，PAHs 等持久性有机污染物难以被土壤土著微生物有效降解，导致在土壤中停留时间较长。当外源输入强度超过其降解等迁移转化程度时，有机污染物在土壤中积聚，严重时会影响土壤的生态功能，乃至生产功能。因此，缓解和修复土壤污染已成为国内外土壤和环境科学界共同关注的热点问题之一[43]。

有机污染物的生物可利用性是决定其生物修复的关键，也是决定采用缓解阻控或修复技术的依据。我国人多地少，仍需要在土壤污染地区生产安全农产品，实现边生产、边修复；在高污染地区则需要通过提高有机污染物的生物可利用性，强化生物修复的效果。城市化进程中留下的许多高风险工业污染场地/土壤急需修复，以实现土地资源的持续利用。为此，人们试图通过物理、化学的方法调控有机污染物的界面行为及生物有效性。例如，应用阳离子表面活性剂调控有机污染物的固-液/气/生物界面行为，从而降低有机污染物的生物有效性，实现土壤污染缓解阻控，并生产安全农产品；利用表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物，显著增强微生物降解、促进植物的吸收积累，实现有机污染场地/土壤的修复。又如，应用热脱附方法，将吸附在土壤固相的挥发性/半挥发性有机污染物以气相方式脱附出来。此外，几乎所有的环境功能材料，如活性炭、混凝剂、催化剂等均基于污染物的

多介质界面行为，实现污染物的净化。因此，探明污染物的界面行为及调控原理可为发展污染控制新材料、新技术奠定基础。

土壤污染缓解通常是向土壤中加入对土壤结构和功能破坏较小的固定材料、化学试剂，改变污染物的存在形态或状态，提高土体中污染物的滞留性，并在一定周期内降低污染物的生物可利用性，阻控污染物迁移进入植物体，同时实现土壤正常生产功能和阻控污染物迁移的目的。目前，土壤重金属污染缓解技术已比较成熟，如植物稳定[44-45]或投加天然矿物（如石灰、磷石灰、沸石）[46-49]、金属氧化物（如铁、锰氧化物）[50]、有机质（如有机酸、堆肥处理）[51-52]等缓解阻控方法。

土壤有机污染缓解阻控通常是向污染土壤中加入有机质、表面活性剂、生物炭等固定剂，实现增强土壤吸附固定有机污染物，阻控植物吸收积累，降低其危害的目的。表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物的基本原理是：在土壤中加入微量阳离子或非离子表面活性剂，可形成单分子胶束或固相胶束[53]，显著增强土壤吸附固定有机污染物（加入表面活性剂后土壤对有机污染物的吸附系数 K_d^* 远大于原土壤的吸附系数 K_d），阻控有机污染物从土壤固相脱附到土壤溶液中，同时减少有机污染物从土壤固相挥发至植物周围的空气中，进而阻控有机污染物通过根部/叶面吸收进入植物体。在此基础上，发展了表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物-生产安全农产品的新技术。如 PAHs 污染土壤中施加 100～200 mg/kg 溴化十六烷基三甲基铵（CTMAB），可显著增强土壤吸附固定 PAHs 的能力，茼蒿、萝卜等作物中菲和芘浓度分别降低 62%～79%和 51%～71%[54]；在试验浓度范围内，CTMAB 等表面活性剂对农作物产量、土壤微生物量及生物活性（土壤脱氢酶活性）无显著影响。因此，应用表面活性剂阻控土壤有机污染物、生产安全农产品没有生态风险。同样，生物炭可显著增强土壤吸附固定-阻控植物吸收积累 PAHs 等有机污染物[55]。例如，添加少量生物炭，土壤吸附固定能力约提高 1500 倍，植物吸收积累 PAHs 下降 90%以上，为土壤污染地区生产安全农产品提供了新方法。由此，形成了全过程有效调控有机污染物生物有效性的系列方法，即在土壤污染地区科学选择合适的农作物、阻控有机污染物在土壤-植物系统中的迁移积累、原位强化修复有机污染农田土壤，以保障产地土壤环境质量和农产品安全。

有机污染土壤修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复（微生物修复、植物修复、植物-微生物联合修复）、化学与生物相结合的修复等[43]。物理修复包括热解吸、气相抽提、溶剂萃取、焚烧等。化学修复最常用的是添加某种化学物质与有机污染物发生氧化还原等反应，使有机污染物从土壤中分离、降解或转化成低毒的化学形态。20 世纪 80 年代，人们将表面活性剂增溶-洗脱原理应用到有机污染场地土壤修复，建立了表面活性剂增效修复技术（surfactant-enhanced remediation, SER），它是最具应用潜力的有机污染土壤修复技术之一[56]。1984 年美国 EPA 确定 SER 为有机污染土壤的治理技术[57]。在 SER 修复实践中，人们常用单

一阴离子或非离子表面活性剂增效修复有机污染土壤。因阴离子表面活性剂易在土壤中产生沉淀损失，非离子表面活性剂会在土壤上产生吸附损失，不仅降低了表面活性剂增溶-洗脱的效率，还可能对土壤环境造成一定的生态风险。另一方面，如不能及时回收处理表面活性剂和增溶-洗脱进入土壤溶液的有机污染物，则易造成地下水等环境介质的次生污染[58]。因此，选择合适的表面活性剂体系，减少或消除表面活性剂本身的吸附/沉淀损失，提高增溶-洗脱效率，同时降低修复成本和生态风险是当前表面活性剂增效修复技术应用中需要解决的关键问题。

为此，笔者等深入系统研究了阴-非离子混合表面活性剂对疏水性有机物(hydrophobic organic contaminants，HOCs)的协同增溶作用、土壤有机污染物的临界洗脱浓度、增溶-洗脱效率及预测模型，提出了表面活性剂增效修复有机污染土壤临界洗脱浓度(CWC)的概念及预测模型：

$$\mathrm{CWC} = K_{ss} f_{soc} / K_{oc} f_{oc} K_{mc} + \mathrm{CMC} + C_{soil}$$

式中，K_{ss}为土壤上吸附态表面活性剂标化的分配系数；f_{soc}为土壤上吸附态表面活性剂的量；K_{oc}为有机碳标化的分配系数；f_{oc}为土壤有机碳含量；K_{mc}为有机污染物在表面活性剂胶束-水间的分配系数；CMC 为表面活性剂的临界胶束浓度；C_{soil}为表面活性剂在土壤上吸附损失的浓度。即表面活性剂浓度大于 CWC 时，可增溶-洗脱土壤有机污染物，否则会产生增强吸附固定作用。CWC 与土壤组成、有机污染物及表面活性剂性质密切相关。阴-非离子混合表面活性剂对芘等 PAHs 有协同增溶作用，其作用大小与表面活性剂的结构、浓度、组成及有机污染物本身的性质有关[59-60]。阴-非离子混合表面活性剂能阻止表面活性剂形成类胶束、促进阴离子表面活性剂沉淀产物的再溶解，可显著降低土壤中非离子表面活性剂的吸附和阴离子表面活性剂的沉淀损失，显著提高增溶-洗脱土壤有机污染物的效率[61]；实际应用中，混合表面活性剂适用的温度、盐度、硬度等环境条件更宽[60]。在此基础上建立了混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤的新技术，解决了国际上常用 SER 技术洗脱效率低、修复成本高等应用瓶颈，在有机污染场地/土壤修复中有很好的应用前景。

生物修复是利用土壤中的微生物/植物来降解/吸收积累有机污染物。由于土壤土著微生物降解 PAHs 等有机污染物的效率较低，微生物修复通常需要引入经筛选、驯化的专性微生物或基因工程菌来降解土壤中的持久性有机污染物。与化学修复相比，微生物修复具有成本低、处理效果好、无二次污染等特点，但引入的外来菌一般只能降解特定的有机污染物，且易受到土著微生物的竞争，只有大量接种才能形成优势菌种，这样易对土壤生态环境产生不利的影响。因此，大量引入专性微生物或基因工程菌有较大的生态风险。

植物修复污染土壤是当前国内外土壤和环境领域研究的热点之一[62-65]，研究重点主要集中在筛选或培育重金属超积累植物，以修复重金属污染的土壤。在有

机污染土壤修复方面，人们重点研究了植物修复有机污染土壤的机理及植物种类、污染物性质、土壤类型等对修复效率的影响[65-70]；试图用动力学模型或平衡模型评价植物从土壤和水中吸收有机污染物的效率，但都存在一定的缺陷，难以准确预测植物修复有机污染土壤的效率[71-72]。2001 年 Chiou 等[73]提出限制分配模型（partition-limited model），定量描述植物吸收积累有机污染物的程度，为土壤污染地区选择合适的农作物、生产安全农产品及植物修复有机污染土壤提供了理论依据[74]。

近十多年来，人们采用植物-微生物联合修复有机污染土壤，取得了较好的效果。无论是植物修复、微生物修复，还是植物-微生物联合修复，由于土壤-植物-微生物系统多介质、多界面的复杂性，特别是土壤对有机污染物的吸附作用，导致有机污染物生物可利用性相对较低，普遍存在微生物降解有机污染物效率较低，尤其是植物吸收积累效率很低，对有机污染土壤修复的贡献率较小等问题[75]。另外，植物能代谢吸收积累污染物，导致难以准确计算植物对修复的贡献率。因此，土壤中 PAHs 等有机污染物的生物可利用性较低是限制植物修复、植物-微生物联合修复效率的关键因素。

在利用化学方法强化生物修复有机污染土壤中，最具潜力的是表面活性剂增效生物修复（surfactant-enhanced bioremediation，SEBR）技术[76]。它是利用表面活性剂（或生物表面活性剂）调控有机污染物的土壤-水-生物界面行为[38]（图 1-4），即利用表面活性剂的增溶作用，将吸附在土壤上的有机污染物解吸出来，并增溶到土壤溶液中，改善有机污染物的生物可利用性，显著增强微生物降解、促进植物吸收积累有机污染物，由此提高有机污染土壤的修复效率。同时希望调控表面活性剂增溶-洗脱有机污染物的速度与微生物降解及植物吸收积累的速度相当，以降低修复的生态风险。因此，表面活性剂增溶-洗脱是有机污染土壤修复的前提。土壤中加入少量表面活性剂，可增强土壤吸附固定有机污染物；若加入较多量表面活性剂则可增溶-洗脱土壤有机污染物[53]。

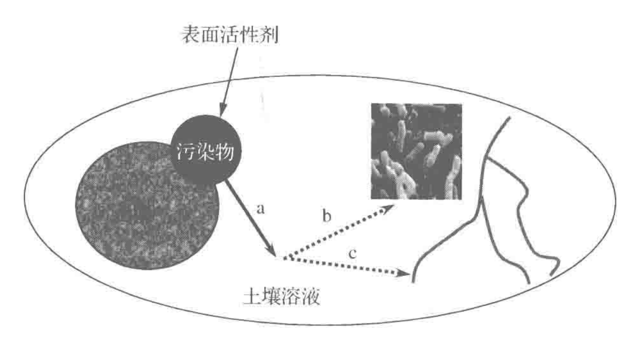


图 1-4　表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染土壤示意图[38]

a. 表面活性剂增溶-洗脱；b. 增强微生物降解；c. 促进植物吸收

改善生物可利用性是表面活性剂增效生物修复有机污染土壤的关键。国内外学者在表面活性剂增强微生物降解有机污染物等方面,开展了大量研究工作[77-78],取得了一些成果,但研究工作主要集中在溶液体系中表面活性剂对降解有机污染物的作用和机理。姜霞等[79]评述了表面活性剂对土壤中PAHs生物有效性影响的研究进展。笔者课题组最近研究发现[80-83],表面活性剂可调控有机污染物在微生物细胞表面的吸附-跨膜传输-胞内降解等过程,从而增强微生物降解有机污染物。例如,Tween 80可提高*Klebsiella oxytoca* PYR-1细胞表面的疏水性(cell surface hydrophobicity, CSH),使细菌对芘的表观吸附系数K_d^*提高1.07~1.52倍,芘的降解速率则提高1.04~1.22倍;Tween 80同样能增强*Citrobacter* sp. SA01的CSH,其电子传递链活性提高7.04~7.52倍,从而增强邻苯二酚1,2-双加氧酶的活性(1.45~1.50倍);表面活性剂可改变细胞膜的脂肪酸组成,增大不饱和脂肪酸含量,提高细胞膜的流动性,以便有机污染物向胞内传输,胞内聚-β-羟基丁酸(PHB)的积累证实Tween 80促进了菲的胞内代谢,由此从分子水平解释了表面活性剂增强微生物降解PAHs的机理。表面活性剂增强微生物修复有机污染土壤技术具有很好的应用潜力。

国内外有关表面活性剂增强植物吸收积累有机污染物的研究比较少。李莹等[84]曾利用水培体系研究了表面活性剂对小麦吸收PAHs的影响。高彦征等[85]利用水培/土培体系,研究了非离子表面活性剂(Tween 80)对黑麦草、红三叶吸收/积累菲和芘的影响,发现低浓度Tween 80可增强植物吸收/积累菲和芘,高浓度Tween 80则抑制植物吸收菲和芘,即存在一个临界增强吸收浓度(C_p)。最近研究表明,表面活性剂可增强植物根表吸附土壤溶液中的有机污染物,并促进其在植物体内的传输,进而增强植物吸收/积累有机污染物。例如,25.77 mg/L鼠李糖脂存在下,黑麦草根系吸收/积累菲和芘的效率分别提高9.07倍和1.98倍[86]。一定组成及浓度的SDBS-Tween 80能促进苊、芴、菲由黑麦草根向茎叶传输,协同促进黑麦草吸收积累PAHs等有机污染物[87],如当Tween 80浓度为0.02 mmol/L时,SDBS-Tween 80(1∶1)处理下,黑麦草根中苊、芴、芘含量分别是Tween 80单独存在时的2.36倍、2.20倍、2.12倍。一定条件下阴-非离子混合表面活性剂可显著促进植物吸收/积累有机污染物,提高植物修复效率。因此,用适量的表面活性剂可促进植物吸收/积累有机污染物,提高植物修复有机污染土壤的效率。在表面活性剂强化植物修复有机污染土壤过程中,表面活性剂主要通过增强植物根际微生物降解有机污染物,实现强化修复目的。有关表面活性剂对植物根际分泌物、微生物群落及活性等的影响及机制有待深入研究。

近年来,笔者等在探讨表面活性剂增强植物吸收积累/微生物降解有机污染物影响及机理的基础上,发展了基于多介质微界面行为及生物有效性调控的表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染土壤新技术。研究表明,在芘污染土壤上

种植黑麦草和苜蓿草等植物，若投加 600 mg/kg Tween 80，土壤中芘的残留浓度比只种黑麦草或苜蓿草的对照组分别降低 54.4%和 58.6%。表面活性剂强化植物-微生物联合修复技术已成功应用到 PAHs 污染土壤的现场修复。结果表明，添加生物表面活性剂鼠李糖脂、接种 PAHs 专性降解菌和菌根真菌，6 个月内 PAHs 去除率从 42.41%～48.35%(仅接种 PAHs 专性降解菌和菌根真菌，无表面活性剂)提高到 70%以上。因此，该技术在有机污染农田土壤修复中有很好的应用前景。

参 考 文 献

[1] 郜红建，蒋新. 有机氯农药在南京市蔬菜中的生物富集与质量安全. 环境科学学报，2005，25(1)：90-93
[2] 陶澍，骆永明，朱利中，等. 典型微量有机污染物的区域环境过程. 环境科学学报，2006，26(1)：168-171
[3] Xu S，Liu W，Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. Environ Sci Technol，2006，40：702-708
[4] 刘增俊，滕应，黄标，等. 长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析. 土壤学报，2010，47(6)：1110-1117
[5] Zhang T，Huang Y R，Chen S J，et al. PCDD/Fs，PBDD/Fs，and PBDEs in the air of an e-waste recycling area (Taizhou) in China：Current levels，composition profiles，and potential cancer risks. J Environ Monit，2012，14：3156-3163
[6] Li Q Z，Yan C Z，Luo Z X，et al. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in recent sediments and marine organisms from Xiamen offshore areas，China. Marine Pollut Bullet，2010，60：464-469
[7] Liao C Y，Lv J G，Fu J J，et al. Occurrence and profiles of (PAHs)，(PCBs) and (OCPs) in soils from a typical e-waste recycling area in Southeast China. Int J Environ Health Res，2012，22：317-330
[8] Lin D H，Zhu L Z. Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. Food Chem Toxicol，2005，43：41-48
[9] Tao S，Cui Y H，Xu F L，et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. Sci Total Environ，2004，320：11-24
[10] Wong C K C，Leung K M，Poon B H T，et al. Organochlorine hydrocarbons in human breast milk collected in Hong Kong and Guangzhou. Arch Environ Contam Toxicol，2002，43：364-372
[11] Simcik M F，Eisenreich S J，Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in the coastal atmosphere of Chicago and Lake michigan. Atmos Environ，1999，33：5071-5079
[12] Chen Y Y，Zhu L Z，Zhou R B. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River，China. J Hazard Mater，2007，141(1)：148-155
[13] Manoli E，Samara C，Konstantinou I，Albanis T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. Chemosphere，2000，41：1845-1855
[14] Golomb D，Ryan D，Underhill J，et al. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmos Environ，1997，31：1361-1368
[15] Duarte-Davidson R，Sewart A，Alcock R E，et al. Exploring the balance between sources，deposition，

and the environmental burden of PCDD/F in the UK terrestrial environment: An aid to identifying uncertainties and research needs. Environ Sci Technol, 1997, 31: 1-11
[16] Cousins I T, Jones K C. Air-soil exchange of SVOCs in the UK. Environ Pollut, 1998, 102: 105-118
[17] Zhong Y C, Zhu L Z. Distribution, input pathway and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China. Sci Total Environ, 2013, 444: 177-182
[18] 朱利中. 环境化学. 北京:高等教育出版社,2011
[19] Simonich S L, Hites R A. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. Nature, 1994, 370: 49-51
[20] Kelly B C, Ikonomou M G, Blair J D, et al. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. Science, 2007, 317: 236-239
[21] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increase in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of an agriculture soil the past century. Environ Sci Technol, 1989, 23: 95-101
[22] 段永红, 陶澍, 王学军, 等. 天津表层土壤中多环芳烃的主要来源. 环境科学, 2006, 27: 524-527
[23] Gevao B, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbon PAH deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. Sci Total Environ, 1998, 215: 231-242
[24] Matt F, Simcik K. Atmosphere loading of PAHs to Michigan lake as record in the sediment. Environ Sci Technol, 1996, 30: 3039-3046
[25] Tao S, Li X, Yang Y, et al. Dispersion modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of biomass and fossil fuels and production of coke in Tianjin, China. Environ Sci Technol, 2006, 40: 4586-4591
[26] Tao S, Cao H, Liu W, et al. Fate Modeling of Phenanthrene with Regional Variation in Tianjin, China. Environ Sci Technol, 2003, 37: 2453-2459
[27] 叶常明, 王春霞, 金龙珠. 21世纪的环境化学. 北京:科学出版社, 2004
[28] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. Science, 1979, 206: 831-832
[29] Chiou C T. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. Hoboken New Jersey: John Wiley, 2002
[30] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1-11
[31] Weber W J Jr, McGlnley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessment. Environ Sci Technol, 1992, 26: 1955-1962
[32] Yang K, Zhu L Z, Lou B F, Chen B L. Significance of natural organic matter in nonlinear sorption of 2, 4-dichlorophenol onto soils/sediments. Water Resour Research, 2004, 40: W01603
[33] Yang K, Wu W H, Jing Q F, Zhu L Z. Aqueous adsorption of aniline, phenol and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. Environ Sci Technol, 2008, 42(21): 7931-7936
[34] Yang K, Jing Q F, Wu W H, et al. Adsorption and conformation of a cationic surfactant on single-walled carbon nanotubes and their influence on naphthalene sorption. Environ Sci Technol, 2010, 44(2): 681-687
[35] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environ Sci Technol, 2000, 34: 4259-4265
[36] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by

geosorbents. Environ Sci Technol，1997，31：3341-3347

[37] Zhu L Z，Lu L，Zhang D. Mitigation and remediation technologies for organic contaminated soils. Frontiers Environ Sci Eng，2010，4(4)：373-386

[38] 朱利中，陈宝梁. 污染场地的化学强化修复. 10000 个科学难题(化学卷). 北京：科学出版社，2009

[39] Hundal L S，Thompson M L，Laird D A，Carmo A M. Sorption of phenanthrene by reference smectites. Environ Sci Technol，2001，35：3456-3461

[40] Xia G，Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. Environ Sci Technol，2001，35：84-94

[41] 刘世亮，骆永明，曹志洪，等. 多环芳烃污染土壤的微生物与植物联合修复研究进展. 土壤，2002，34：257-265

[42] 罗启仕，张锡辉，王 慧，钱 易. 生物修复中有机污染物的生物可利用性. 生态环境，2004，13(1)：85-87

[43] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复. 环境科学进展，1999，7(2)：65-71

[44] Salt D E，Blaylock M，Kumar N P B A，et al. Phytoremediation—a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. Bio-Technology，1995，13(5)：468-474

[45] Lasat M M. Phytoextraction of toxic metals：A review of biological mechanisms. J Environ Qual，2002，31(1)：109-120

[46] Scheckel K G，Chaney R L，Basta N T，Ryan J A. Advances in assessing bioavailability of metal(loid)s in contaminated soils. Advances in Agronomy，2009，104：1-51

[47] Zhang P，Ryan J A. Transformation of Pb(Ⅱ) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. Environ Sci Technol，1999，33：625-630

[48] Zhang P，Ryan J A. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. Environ Sci Technol，1999，33：618-624

[49] Hettiarachchi G M，Pierzynski G M. Soil lead bioavailability and *in situ* remediation of lead-contaminated soils：a review. Environ Progress，2004，23(1)：78-93

[50] Chlopecka A，Adriano D C. Mimicked *in-situ* stabilization of metals in a cropped soil：Bioavailability and chemical form of zinc. Environ Sci Technol，1996，30：3294-3303

[51] Li S T，Liu R L，Wang M，et al. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure. Geoderma，2006，136：260-271

[52] Basta N T，Gradwohl R，Snethen K L，Schroder J L. Chemical immobilization of lead，zinc，and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. J Environ Qual，2001，30(4)：1222-1230

[53] Zhu L Z，Chen B L，Tao S，Chiou C T. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactant. Environ Sci Technol，2003，37(17)：4001-4006

[54] Lu L，Zhu L Z. Reducing plant uptake of PAHs by cationic surfactant-enhanced soil retention. Environ Pollut，2009，157：1794-1799

[55] Chen B L，Yuan M X. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. J Soil Sediment，2011，11(1)：62-71

[56] West C C，Harwell J H. Surfactant and subsurface remediation. Environ Sci Technol，1992，26：2324-2330

[57] United States Environmental Protection Agency. Pump-and-Treat：Underground water remediation. 1996，EPA/625/R-95-005

[58] Zhou M, Rhue R D. Screening commercial surfactants suitable for remediating DNAPL source zones by solubilization. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1985-1990

[59] Zhu L Z, Chiou C T. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solution. J Environ Sci, 2001, 13: 491-496

[60] Zhu L Z, Feng S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. Chemosphere, 2003, 53(5): 459-467

[61] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. Environ Sci Technol, 2006, 40(13): 4274-4280

[62] McCutcheon S C, Schnoor J L. Phytoremediation: Transformation and control of contaminants. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003

[63] Reilley K L, Banks M K, Schwab A P. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. J Environ Qual, 1996, 25: 212-221

[64] Gao Y Z, Zhu L Z. Phytoremediation of phenenthrene and pyrene in soils. J Environ Sci, 2005, 16: 14-18

[65] Gao Y Z, Zhu L Z. Phytoremediation and its models for organic contaminated soils. J Environ Sci, 2003, 15: 302-310

[66] Kelley S L, Aitchison E W, Deshpande M, et al. Biodegradation of 1,4-dioxane in planted and unplanted soil: Effect of bioaugmentation with *Amycolata* sp. CB1190. Water Res, 2001, 35: 3791-3800

[67] Garrison A W, Nzengung V A, Avants J K. Phytodegradation of p,p'-DDT and the enantiomers of o,p'-DDT. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1663-1670

[68] Liste H H, Alexander M. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. Chemosphere, 2000, 40: 11-14

[69] Schnoor J L, Lich L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. Environ Sci Technol, 1995, 29: 318-323

[70] Susarla S, Medina V F, McCutcheon S C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. Ecological Engineering, 2002, 18: 647-658

[71] Li H, Sheng G, Sheng W, Xu O. Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass. Chemosphere, 2002, 48: 335-341

[72] Fujisawa T. Model of the uptake of pesticides by plant. J Pestic Sci, 2002, 27: 279-286

[73] Chiou C T, Sheng G, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1437-1444

[74] Gao Y Z, Zhu L Z, Ling W T. Application of the partition-limited model for plant uptake of organic contaminant. Sci Total Environ, 2005, 336: 171-182

[75] Liste H H, Alexander M. Plant-promoted pyrene degradation in soil. Chemosphere, 2000, 40: 7-10

[76] Pinto L J, Moore M M. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant and remediation of this effluent by penicillium SPP. Environ Toxicol Chem, 2000, 19: 1741-1748

[77] Zhao B W, Zhu L Z, Li W T, Chen B L. Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solution. Chemosphere, 2005, 58: 33-40

[78] Guha S, Jaffe P R, Peters C A. Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2317-2324

[79] 姜霞，井欣，高学晟，区自清. 表面活性剂对土壤中多环芳烃生物有效性影响的研究进展. 应用生态

学报，2002，13：1179-1186

[80] Zhang D, Zhu L Z. Controlling microbiological interfacial behaviors of hydrophobic organic compounds by surfactants in biodegradation process. Frontiers Environ Sci Eng, 2014,8(3): 305-315

[81] Zhang D, Zhu L Z, Li F. Influences and mechanisms of surfactants on pyrene biodegradation based on interactions of surfactant with a *Klebsiella oxytoca* strain. Bioresource Technol, 2013,142:454-461

[82] Li F, Zhu L Z. Surfactant-modified fatty acid composition of *Citrobacter* sp SA01 and its effect on phenanthrene transmembrane transport. Chemosphere, 2014,107:58-64

[83] Zhu L Z,Zhang D. Effects of Tween 80 on the removal, sorption and biodegradation of pyrene by *Klebsiella oxytoca* PYR-1. Environ Pollut, 2012, 164: 169-174

[84] 李莹，区自清，孙铁珩. 表面活性剂对小麦吸收多环芳烃的影响. 生态学报，2000，20：99-102

[85] 高彦征，朱利中，胡辰剑，陈宝梁. Tween-80 对植物吸收菲和芘的影响. 环境科学学报，2004，24：713-716

[86] Zhu L Z, Zhang M. Effect of rhamnolipids on the uptake of PAHs by ryegrass. Environ Pollut, 2008, 156: 46-52

[87] Sun L, Zhu L Z. Effect of anionic-nonionic mixed surfactant on ryegrass uptake of phenanthrene and pyrene from water. Chinese Sci Bull, 2009, 54(3): 387-393

第 2 章　典型区域环境有机污染物的浓度水平及源汇机制

土壤有机污染物主要来自大气干湿沉降、污水灌溉、农药化肥施用及生物质燃烧等。大多有机污染物可通过空气或水进行长、短距离输送，参与全球和各圈层的循环，最终在土壤中累积，并通过土壤-植物系统迁移积累、转化，进而危及生态系统和人体健康。因此，国内外学者针对土壤环境中有机污染物特别是 POPs 的浓度水平、污染来源、区域环境过程及其模型等方面开展了大量研究。

大气中有机污染物以气态和颗粒态形式存在，可通过大气传输和干湿沉降到地表和水体。近几年，国内外学者较多研究了土壤中 PAHs 等 POPs 的来源，特别是大气沉降的输入通量[1-4]，但有关生物质燃烧等对土壤 PAHs 污染贡献率的研究相对较少。由于污染物来源的复杂性，新旧有机污染物交织在一起，某些污染物的源清单难以查明，因此很少有学者研究区域环境条件下大气沉降、生物质燃烧、污水灌溉等对土壤 POPs 污染的相对贡献率[5]。土壤中 POPs 有不同的归趋，即汇机制，涉及多介质环境过程，主要包括土-气再分配、土壤淋溶、植物吸收转运、微生物降解、土壤吸附锁定等，但有关这方面的研究较少[6]。

环境介质中 PAHs、有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)、PCBs 等有机污染物的污染特征、源解析、迁移转化行为、生物生态效应及健康风险等一直受到国内外学者的广泛关注，也是环境科学领域研究的热点之一。各国学者对环境中典型有机污染物的浓度水平已做了大量监测工作，但源汇机制研究相对较少。本章以 PAHs、OCPs 等典型有机污染物为代表，以钱塘江流域、京杭运河杭州段等为研究区域，分析了地表水、沉积物、土壤、大气等介质中典型有机污染物的浓度水平、分布规律及源汇机制；解析了典型区域有机污染物的来源；重点介绍了典型工业源(焦化废气)、交通源(汽车尾气)、农业源(秸秆燃烧)的 PAHs 特征谱图和排放系数；阐述了大气中 PAHs 的干湿沉降及清除机制；建立了较详细的 PAHs 源谱图，为开展 PAHs 源解析提供必要的源信息；同时为有效削减 PAHs 排放、调控区域环境过程提供科学依据。

2.1　钱塘江流域有机污染物的浓度水平及分布特征

2.1.1　钱塘江水体 OCPs 污染特征

OCPs 是一类氯代芳香烃的衍生物，也是发现和应用最早的一类有机农药。

20 世纪 40～70 年代，世界范围内广泛使用有机氯农药，在农林病虫害防治方面发挥过重大作用，70 年代后大部分农药相继被限用或禁用。OCPs 在环境中滞留时间很长，虽然已被禁用了二三十年，仍然可以在大气、水体、沉积物、土壤以及北极的海生哺乳动物、南极的鸟类和人们所食用的牛奶、鱼类等中检出，是环境中常见的 POPs[7-8]。

我国曾是世界上 OCPs 生产和使用的大国。自 1950 年以来，我国广泛生产和使用 HCH、DDT，直至 1983 年禁用。钱塘江流域是我国东南沿海的主要农业区之一，平均每亩耕地农药使用量居全国前列，而钱塘江又是浙江省的主要饮用水源，其水体 OCPs 等 POPs 污染的人群健康风险较大。

在钱塘江干流沿线设置了 45 个采样点(图 2-1)，采集枯水期、丰水期、平水期地表水和沉积物样品，系统分析了六六六、DDT、狄氏剂等典型 OCPs 的浓度水平及分布特征[9-10]。13 种 OCPs 的基本物理化学性质见表 2-1。

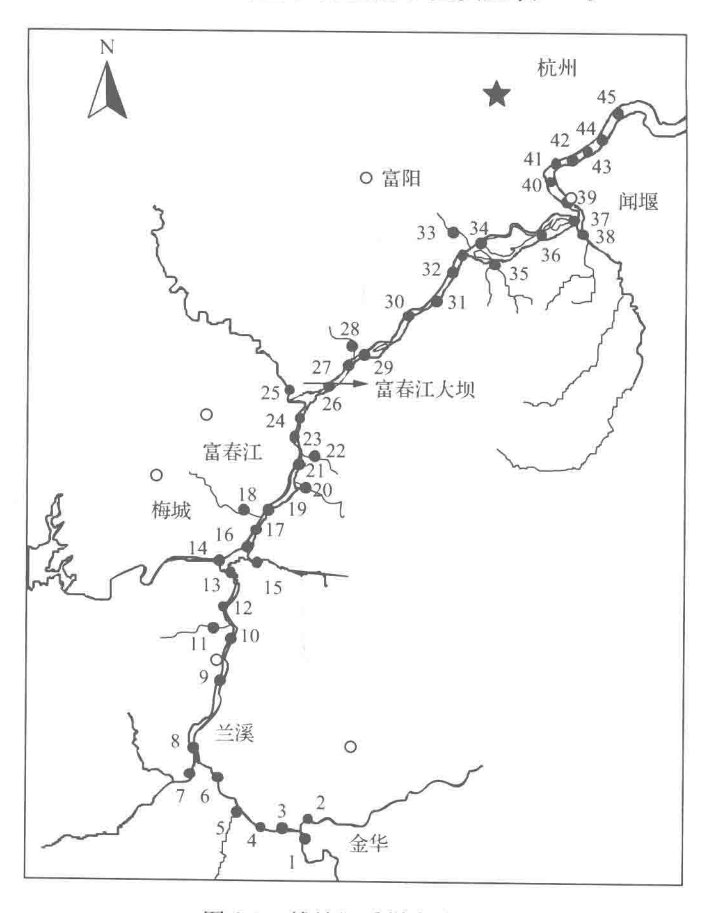


图 2-1　钱塘江采样点分布图

表 2-1　13 种 OCPs 的基本物化性质

英文名称	中文名称	结构式	分子式	分子量	S_W/(mg/L，25℃)	K_{ow}
α-HCH	甲体六六六		$C_6H_6Cl_6$	291	1.63	7.8E3
β-HCH	乙体六六六		$C_6H_6Cl_6$	291	0.24	7.8E3
γ-HCH	丙体六六六		$C_6H_6Cl_6$	291	7.8	7.8E3
δ-HCH	丁体六六六		$C_6H_6Cl_6$	291	31.4	1.4E4
Diedrin	狄氏剂		$C_{12}H_8Cl_6O$	291	0.195	3.5E3
Endrin	异狄氏剂		$C_{12}H_8Cl_6O$	381	0.25	3.5E3
Aldrin	艾氏剂		$C_{12}H_8Cl_6$	365	0.180	2E5
Heptachlor	七氯		$C_{10}H_5Cl_7$	373.5	0.18	2.6E4
Heptachlor epoxide	环氧七氯		$C_{10}H_5Cl_7O$	389.2	0.35	450

续表

英文名称	中文名称	结构式	分子式	分子量	S_W/(mg/L, 25℃)	K_{ow}
p, *p*′-DDD	滴滴滴	(Cl-C₆H₄)₂CH-CHCl₂	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320	0.09	1.0E6
p, *p*′-DDE	滴滴伊	(Cl-C₆H₄)₂C=CCl₂	$C_{14}H_8Cl_4$	318	0.12	3.2E6
p, *p*′-DDT	滴滴涕	(Cl-C₆H₄)₂CH-CCl₃	$C_{14}H_9Cl_5$	354.5	0.025	8.1E6
o, *p*′-DDT	滴滴涕	(4-Cl-C₆H₄)(2-Cl-C₆H₄)CH-CCl₃	$C_{14}H_9Cl_5$	354.5	0.085	6.2E6

数据来源：www.ep.net.cn/msds/parameter/yjryl.htm

1. 钱塘江地表水OCPs的浓度水平

2005～2006年期间进行了6次采样，分析结果见表2-2。钱塘江地表水中13种OCPs总浓度为7.68～615 ng/L，最高浓度出现在下游富春江(图2-2)，是由于该地区河网复杂，支流众多，农田地表径流等污染源的输入量较大。钱塘江水中OCPs浓度随季节变化，夏、秋季＞冬季；水中其他OCPs浓度＞HCH浓度＞DDT浓度。β-HCH和*p*,*p*′-DDE分别是水中HCH和DDT的主要存在形态，所占比例大于47%，但2006年7月采样中δ-HCH成为HCH异构体的主要存在形态，所占比例大于66%；在2005年7月以后的3次采样中，*p*,*p*′-DDT取而代之成为DDT异构体的主要成分，所占比例大于46%。

地表水中OCPs总浓度与HCH浓度呈良好的线性相关(图2-3)。因此，可用HCH来预测13种OCPs总浓度。回归方程如下：

$$\text{OCPs总浓度} = 39.43 + 1.252 \times \text{HCH浓度}$$
$$(n = 270,\ R = 0.8289,\ p < 0.0001)$$

钱塘江水中HCH(≤543 ng/L)与DDT(≤204 ng/L)浓度远低于我国集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准(GH 3838—2002)限值。但与我国其他河流相比，钱塘江HCH和DDT浓度水平较高，远高于长江；与世界上其他河流相比

表 2-2　钱塘江水中 13 种 OCPs 的浓度水平(n=45,ng/L)

OCPs	2005年1月			2005年4月			2005年7月			2005年10月			2006年4月			2006年7月		
	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差
α-HCH	<0.080~12.5	1.28	2.56	<0.080~6.38	1.26	1.31	<0.080~72.2	7.84	11.7	0.800~22.9	4.13	3.81	0.440~23.7	3.90	5.77	0.840~17.9	5.94	19.0
β-HCH	<0.080~44.9	10.8	12.3	0.540~67.7	17.4	18.0	<0.080~173	23.4	32.2	0.890~77.6	20.6	3.06	0.390~88.8	13.2	52.2	1.64~79.5	23.0	55.6
γ-HCH	<0.160~20.0	1.83	3.64	<0.160~4.95	2.01	1.19	<0.160~13.1	1.76	2.58	0.490~15.4	4.00	19.3	<0.160~10.3	2.65	4.48	0.520~13.1	3.58	10.9
δ-HCH	<0.080~4.39	1.07	1.09	<0.080~3.50	0.900	0.950	<0.080~24.1	4.24	5.07	0.180~46.3	7.70	10.3	0.620~114	11.9	26.4	<0.080~475	24.7	598
Heptachlor	<0.150~18.1	5.79	3.78	1.40~24.5	7.82	4.89	<0.150~23.2	5.25	4.67	4.13~88.3	21.0	18.2	0.530~65.7	10.9	24.3	0.720~88.6	21.6	27.7
Aldrin	<0.080~27.6	3.17	4.58	<0.080~22.4	4.97	6.21	0.230~104	12.3	20.9	<0.080~19.3	6.78	5.07	0.490~58.4	4.55	10.9	<0.080~54.9	9.09	23.4
Heptachlor epoxide	<0.080~35.3	2.82	5.43	<0.080~20.4	1.72	3.31	0.140~58.7	5.12	11.2	1.56~112	20.0	22.2	<0.080~99.3	17.9	29.4	<0.080~217	23.2	56.9
p,p'-DDE	<0.080~7.86	2.07	1.60	<0.080~3.08	0.800	0.710	<0.080~93.4	5.12	14.3	<0.080~3.72	0.800	0.720	<0.080~11.8	1.93	4.80	<0.080~6.42	1.12	2.14
Diedrin	<0.150~9.88	1.52	2.05	<0.150~20.4	6.13	4.68	<0.150~34.2	5.38	8.34	<0.150~42.1	3.82	6.63	<0.150~14.8	1.66	11.6	<0.150~7.68	2.17	3.58
Endrin	<0.100~28.5	2.63	6.74	<0.100~5.73	0.590	1.36	<0.100~12.5	1.57	2.57	<0.100~6.30	0.370	1.14	<0.100~55.5	2.50	16.5	<0.100~53.0	5.89	21.9
p, p'-DDD	<0.080~1.91	0.190	0.380	<0.080~3.03	0.180	0.330	<0.080~13.6	2.08	2.57	<0.080~3.92	0.680	0.750	<0.080~2.89	0.970	1.28	<0.080~5.26	0.460	6.63
o, p'-DDT	<0.080~0.980	0.060	0.180	<0.080~0.850	0.250	0.280	<0.080~10.9	1.36	2.10	1.56~6.79	0.700	1.26	<0.080~10.1	1.25	2.24	<0.080~14.1	0.770	17.8
p, p'-DDT	<0.080~2.60	1.01	0.720	<0.080~1.58	0.450	0.400	<0.080~11.2	2.01	2.04	<0.080~24.7	1.89	4.98	<0.080~200	11.9	57.3	<0.080~82.2	6.25	31.0
HCH[a]	1.81~62.0	15.0	16.1	0.740~75.2	21.5	19.2	0.790~203	37.3	38.5	4.85~141	35.8	29.0	2.77~237	31.7	72.9	7.26~543	57.2	677
DDT[b]	0.600~8.11	3.34	1.69	0.400~4.25	1.58	0.940	0.800~97.5	10.6	15.1	0.450~24.7	4.09	5.89	<0.080~204	16.0	57.8	<0.080~86.4	8.60	47.8
其他 OCPs[c]	1.65~55.6	15.9	12.5	5.12~47.6	21.2	10.3	2.62~114	29.6	29.6	18.0~164	50.3	28.5	5.12~149	37.4	53.2	12.7~260	62.0	87.6
OCPs[d]	7.68~93.0	34.3	25.3	12.0~108	44.3	23.2	9.61~269	77.4	61.8	28.3~239	90.2	47.3	14.7~275	85.2	115	32.2~615	128	760

a. HCH=α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH;

b. DDT=p, p'-DDE+p, p'-DDD+o, p'-DDT+p, p'-DDT;

c. 其他 OCPs=Heptachlor+Aldrin+Heptachlor epoxide+Diedrin+Endrin;

d. OCPs=HCH+DDT+其他 OCPs

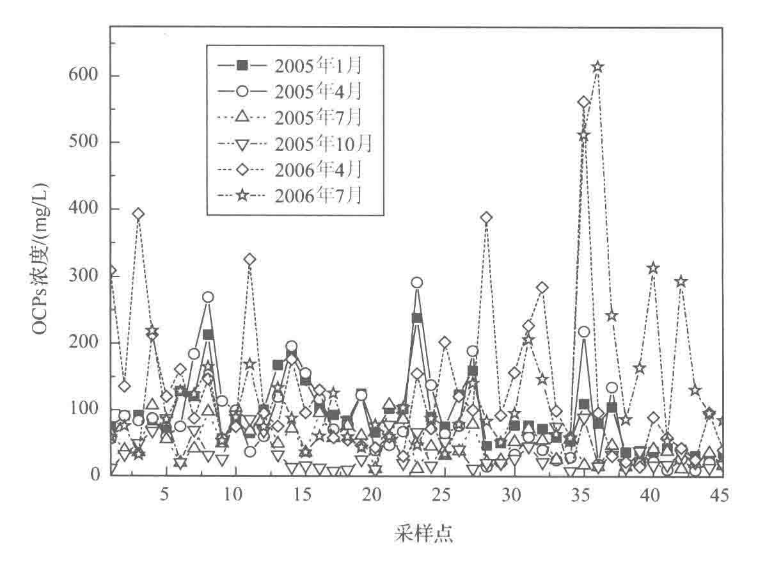


图 2-2　钱塘江水中 OCPs 的浓度

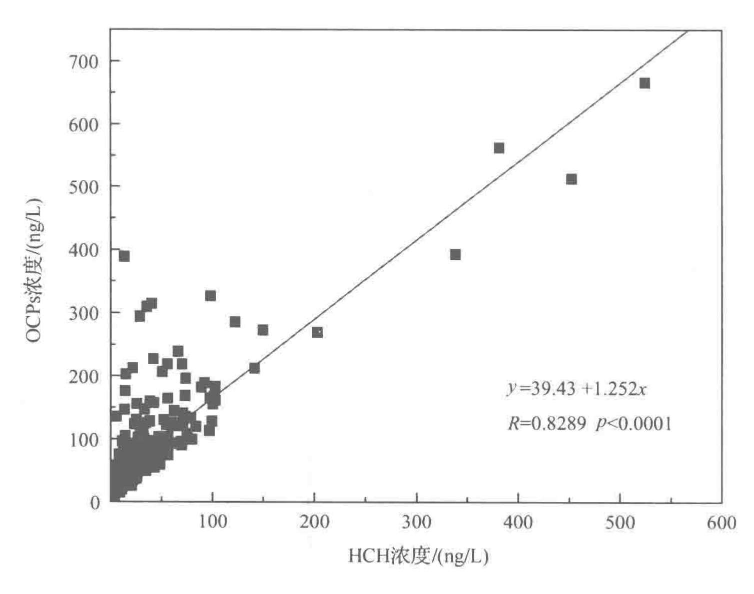


图 2-3　钱塘江水中 OCPs 浓度与 HCH 浓度的相关性(n=270)

较,也处于中等偏上水平。例如,长江 HCH<5.5 ng/L,DDT<2.3 ng/L[11];闽江 HCH 为 52.1～515 ng/L,DDT 为 40.6～233 ng/L[12];九龙江 HCH 为 31.95～129.8 ng/L,DDT 为 19.24～96.64 ng/L[12];通惠河 HCH 为 70.12～992.6 ng/L,DDT 为 118.79～663.3 ng/L[13]。

2. 钱塘江沉积物中OCPs的浓度水平

钱塘江沉积物中13种OCPs的浓度范围为23.1～317 ng/g dw，其中HCH的浓度范围为8.22～152 ng/g dw，DDT的浓度范围为1.14～100 ng/g dw，见表2-3。沉积物中总有机碳（TOC）浓度为0.88%～2.55%，OCPs总浓度与TOC无相关性。沉积物中均能检测出DDT的代谢产物。例如，p,p'-DDE、p,p'-DDD浓度范围分别为<0.120～36.3 ng/g dw、<0.160～59.5 ng/g dw。沉积物中HCH的浓度高于DDT，水中也存在类似的情况。

表2-3 钱塘江沉积物中OCPs浓度水平（ng/g dw）

OCPs	2005年4月（n=12）			2005年7月（n=19）			2005年10月（n=17）		
	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差	范围	平均	偏差
α-HCH	<0.100～9.65	1.47	2.74	0.79～11.6	5.47	3.45	<0.100～7.05	2.46	2.19
β-HCH	6.02～83.9	17.5	6.55	2.35～78.6	13.1	6.07	1.22～37.2	11.1	8.96
γ-HCH	3.62～54.5	19.3	14.0	2.16～32.4	14.4	10.6	<0.240～45.2	16.9	10.3
δ-HCH	0.950～30.1	12.5	8.44	0.340～17.5	4.08	3.65	1.49～22.3	8.14	5.11
Heptachlor	0.300～17.9	7.69	5.78	2.58～28.1	12.4	6.46	1.34～17.0	7.88	4.49
Aldrin	0.210～14.9	3.76	4.63	0.360～19.6	3.92	4.37	0.630～17.8	6.32	4.16
Heptachlor epoxide	<0.200～29.1	10.1	8.13	<0.200～25.1	4.94	7.61	1.37～24.3	5.74	5.94
p,p'-DDE	2.75～36.3	9.60	4.82	0.750～40.1	8.08	6.70	<0.120～20.4	5.77	7.74
Diedrin	<0.150～17.8	7.20	5.54	<0.150～28.4	6.23	7.47	<0.150～8.31	1.64	2.45
Endrin	<0.160～52.4	5.84	13.8	<0.160～2.54	0.360	0.650	<0.160～5.46	0.920	1.58
p,p'-DDD	3.57～59.5	12.3	7.08	1.05～52.8	8.46	7.03	<0.160～22.4	6.41	8.14
o,p'-DDT	0.280～6.77	2.09	2.01	0.400～9.61	2.07	2.40	0.400～3.21	0.810	0.770
p,p'-DDT	0.460～8.38	2.46	2.31	0.460～22.8	5.44	6.24	0.460～18.5	3.63	4.58
HCH[a]	19.7～152	44.1	25.6	9.23～120	34.7	16.8	8.22～75.5	34.5	18.4
DDT[b]	8.64～100	25.1	12.3	4.47～95.8	23.1	16.5	1.14～55.1	16.6	18.5
其他OCPs[c]	9.41～83.5	34.6	20.3	7.92～69.7	27.9	16.1	9.90～46.7	22.5	10.4
OCPs[d]	54.3～317	114	47.4	27.1～286	90.4	39.2	23.1～180	76.8	42.0

a. HCH=α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH；

b. DDT=p,p'-DDE+p,p'-DDD+o,p'-DDT+p,p'-DDT；

c. 其他OCPs=Heptachlor+Aldrin+Heptachlor epoxide+Diedrin+Endrin；

d. OCPs=HCH+DDT+其他OCPs

2006年春、夏、秋三次采样分析结果表明，沉积物中OCPs的时空分布如

图 2-4所示，两个浓度最高的点出现在 S21 和 S16。这两点都属于水库区，位于富春江大坝（富春江水电站）前。20 世纪 70 年代建造水库时，正值 OCPs 大规模施用时期，大量农田与村庄被用作库区蓄水，这是该区 OCPs 浓度较高的原因。原住人口都已迁移到较高的地点，水库大坝建成以后，自然水流被长期阻止，不利于污染物的扩散与迁移。第三个浓度最高点出现在 S14（新安江出口），这是由于新安江上游地区是农业较发达的地区。另外，衢江（S7）也受到较为严重的污染。上述 4 个站点水中 OCPs 水平也较高。总体来说，上游（S1～S39）沉积物中 OCPs 污染程度要高于下游（S40～S45）；4 月的浓度要高于 7 月与 10 月，可能是由于春季温度较低，沉积物的脱附作用较弱。

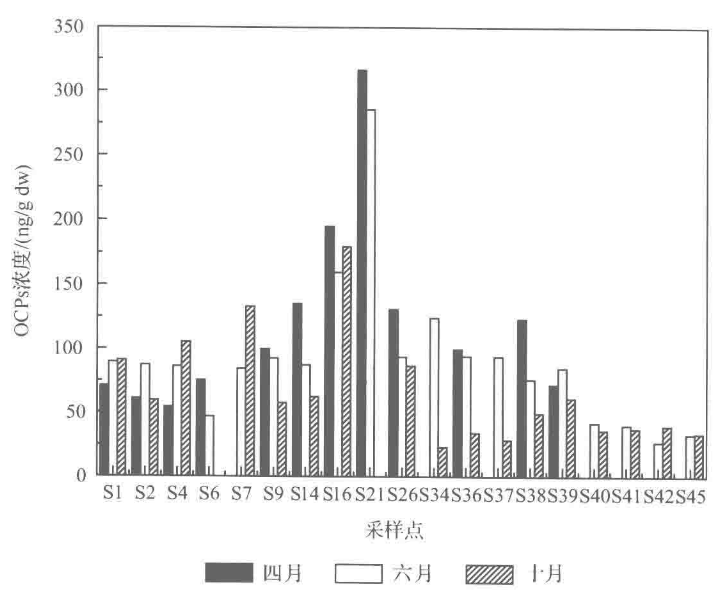


图 2-4　钱塘江沉积物中 OCPs 的空间分布

沉积物中 HCH 和 DDT 成分比例能够反映其污染来源[14-15]，原始 HCH 中 4 种成分的比例如下：α-HCH（60%～70%）、β-HCH（5%～12%）、γ-HCH（10%～15%）、δ-HCH（6%～10%），而林丹中 99%是 γ-HCH。HCH 4 种异构体的物化性质不同，其中 β-HCH 的水溶性和蒸气压最低，最稳定，最难被微生物降解，环境中 α-HCH 可能转化成 β-HCH[12,14]。若 γ-HCH 在环境样品中占主导地位，则反映了林丹的使用。钱塘江沉积物中 HCH 各异构体所占的比例为 α-HCH：9.0%，β-HCH：37.2%，γ-HCH：38.1%，δ-HCH：15.8%，可以推测在采样近期使用过林丹。

钱塘江沉积物中 DDT 各异构体的平均比例为 p,p'-DDE：32.6%，p,p'-DDD：43.9%，o,p'-DDT：6.7%，p,p'-DDT：16.8%，即 p,p'-DDD 占主导。DDT

农药成分一般为 p,p'-DDT：75%，o,p'-DDT：15%，p,p'-DDE：5%，其他成分：<5%[16]。在厌氧情况下 DDT 能被生物降解为 DDD，而好氧条件下能被降解为 DDE，如(DDE+DDD)/∑DDT>0.5 可认为受到了长期风化[15-18]。钱塘江沉积物中(DDE+DDD)/∑DDT 和 DDD/DDE 关系见图 2-5，大部分沉积物中 DDD/DDE>1，(DDE+DDD)/∑DDT>0.5，说明其沉积物中 DDT 来源于长期风化的土壤。

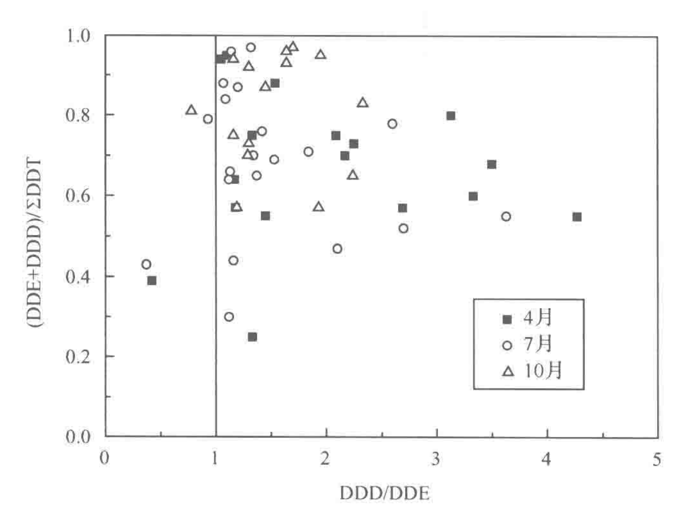


图 2-5 钱塘江沉积物中(DDD+DDE)/∑DDT 和 DDD/DDE 的关系

2.1.2 钱塘江水体 PAHs 污染特征

以钱塘江为代表，布设 45 个采样点(参见图 2-1)，于 2005 年 1 月至 2006 年 7 月间分 6 次共采集了 270 个水样。在 2005 年 7 月和 10 月以及 2006 年 4 月和 7 月 4 次采集了沉积物样品 64 个，分析了样品中 15 种 PAHs 的浓度水平和时空分布特征[19-20]。PAHs 的基本性质见表 2-4。

1. 钱塘江地表水 PAHs 的浓度水平

从表 2-5 和图 2-6 可知，钱塘江地表水中不同季节 PAHs 浓度差别很大，夏天最低，冬天最高。2005 年 1、4、7、10 月的 PAHs 平均总浓度(∑PAHs)分别为 387 ng/L、258 ng/L、199 ng/L 和 289 ng/L。导致 PAHs 浓度季节性差异的原因主要有 3 个：①钱塘江降水量和径流量随季节显著变化，夏季最多，为丰水期；冬季最少，为枯水期。采样期间，测得 39 号采样点的流量分别为 150 m^3/s (1 月)、350 m^3/s(4 月)、500 m^3/s(7 月)和 200 m^3/s(10 月)。7 月份流量最大，对水中 PAHs 的稀释比例最大，而 1 月份的稀释比例最小。②流速不同对沉积物的扰动

表 2-4　PAHs 的基本性质

英文名称	中文名称	英文缩写	分子量	分子式	结构式	致癌性
Naphthalene	萘	Naph	128	$C_{10}H_8$		o/＋
Acenaphthene	二氢苊	Acy	154	$C_{10}H_6(CH_2)_2$		o/＋
Acenaphthylene	苊	Ace	152	$C_{10}H_6(CH)_2$		o/＋
Fluoene	芴	Fluo	166	$C_{13}H_{10}$		o/＋
Phenanthrene	菲	Phen	178	$C_{14}H_{10}$		o/＋
Anthracene	蒽	An	178	$C_{14}H_{10}$		＋
Fluoranthrene	荧蒽	Fla	202	$C_{16}H_{10}$		o/＋
Pyrene	芘	Py	202	$C_{16}H_{10}$		
Benzo(a)anthracene	苯并(a)蒽	BaA	228	$C_{18}H_{12}$		＋
Chrysene	䓛	Chry	228	$C_{18}H_{12}$		o/＋
Benzo(e)pyrene	苯并(e)芘	BeP	252	$C_{20}H_{12}$		—
Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	BkF	252	$C_{20}H_{12}$		o/＋
Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	BbF	252	$C_{20}H_{12}$		o/＋
Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	BaP	252	$C_{20}H_{12}$		＋＋
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	茚并(1,2,3-c,d)芘	InP	276	$C_{22}H_{12}$		o/＋
Benzo(g,h,i)perylene	苯并(g,h,i)苝	BP	276	$C_{22}H_{12}$		o/＋
Dibenz(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	DA	276	$C_{22}H_{14}$		＋

注：—代表无致癌性；o/＋代表怀疑具有致癌性；＋代表致癌；＋＋代表强致癌

程度不同。流速越大，越容易扰动沉积物，重新悬浮表层的沉积物颗粒，而这些颗粒物对水中的 PAHs 具有吸附作用。夏天流速最大，水中 PAHs 最容易被吸附，从而降低水相 PAHs 浓度。③夏天温度较高，会促进水中 PAHs 挥发和光解，也有利于水生生物生长，增强对 PAHs 的吸附固定和微生物降解作用。2006 年 4 月、7 月，钱塘江地表水中∑PAHs 分别为 640 ng/L 和 420 ng/L，分别是 2005 年同期∑PAHs的 2.48 倍和 2.11 倍，说明两年内钱塘江 PAHs 污染加剧。

表 2-5　钱塘江地表水中 15 种 PAHs 的浓度范围及平均浓度(ng/L)

PAHs	浓度范围	平均浓度
Naph	7.70～1040	144
Ace	8.00～28.3	15.1
Fluo	0.200～71.7	20.9
Phen	< DL～347	44.9
An	< DL～41.6	3.8
Fla	0.900～71.7	12.4
Py	1.10～374	17.2
BaA	< DL～190	7.70
Chry	1.00～39.2	5.90
BbF	< DL～44.4	4.20
BkF	< DL～52.7	1.90
BaP	< DL～10.6	1.20
DA	< DL～35.7	2.30
BP	< DL～106	2.90
InP	< DL～45.5	3.40
∑PAHs	70.3～1840	288

2. 钱塘江沉积物 PAHs 的浓度水平

钱塘江沉积物中 15 种 PAHs 的总浓度为 91.3～1840 ng/g dw，平均浓度为 327 ng/g dw(表 2-6)。7 种有潜在致癌性 PAHs 的总浓度($\sum PAH_7$)为 21.0～183 ng/g dw，平均浓度为 88.2 ng/g dw。BaP 浓度为 0.500～46.3 ng/g dw，平均浓度为 9.10 ng/g dw。

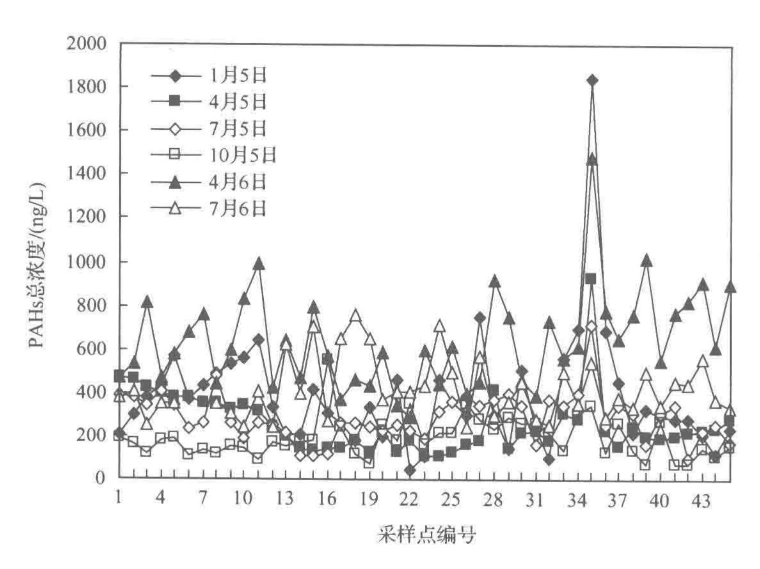


图 2-6　钱塘江 15 种 PAHs 总浓度的时空分布特征

表 2-6　钱塘江沉积物中 PAHs 的浓度范围和平均浓度(ng/g dw)

PAHs	浓度范围	平均浓度
Naph	3.50～174	70.6
Ace	2.00～92.6	24.5
Fluo	1.00～143	22.3
Phen	2.70～125	52.8
An	0.400～29.2	3.90
Fla	0.500～69.0	21.6
Py	1.60～86.6	34.5
BaA	3.30～166	27.3
Chry	0.500～65.4	18.5
BbF	0.600～48.1	16.4
BkF	0.400～77.6	7.90
BaP	0.500～46.3	9.10
DA	<DL～15.3	2.50
BP	0.500～38.9	8.20
InP	<DL～32.3	6.50
ΣPAHs	91.3～1840	327

沉积物和地表水中 PAHs 的成分特征差异很大(图 2-7)。地表水中 2 环、3 环、4 环和 5～6 环 PAHs 所占百分率分别为 48.9%、30.6%、15.3%和 5.2%，2 环

和3环PAHs所占比例最高。沉积物中2环、3环、4环和5～6环PAHs所占的百分率分别为22.2%、31.9%、30.4%、15.5%，以3环和4环为主，与世界上其他地区沉积物中PAHs多以4～6环为主不同。对于单个PAH来说，Naph和Phen的浓度最高，平均浓度分别为70.6 ng/g dw和52.1 ng/g dw。沉积物和水中3环PAHs所占的百分率基本相同；水中Naph所占比例远高于沉积物；4～6环PAHs，沉积物中所占百分率远高于水中。沉积物和地表水中PAHs成分特征的差异主要由PAHs的物理化学性质决定，地表水中高分子量PAHs容易吸附于悬浮颗粒物从而进入沉积物，并且不易被降解。

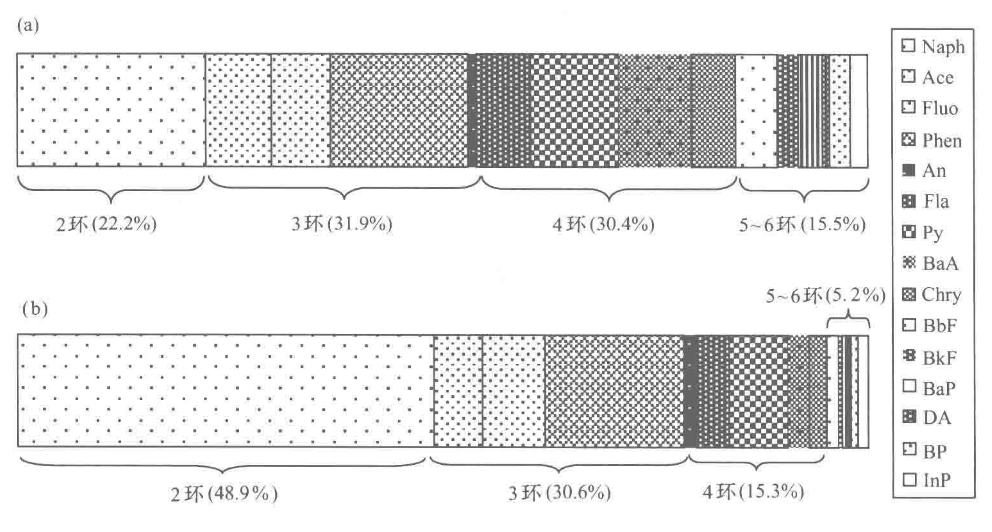


图2-7 钱塘江沉积物(a)和地表水(b)中各环PAHs所占百分率

2.2 钱塘江流域有机污染物源解析

2.2.1 钱塘江水体OCPs污染源解析

水中OCPs主要来自点源的直接排放及大气沉降、农药施用、土壤侵蚀、农田地表径流、沉积物释放等非点源污染。为了研究OCPs的非点源污染，采集了钱塘江流域表层水、干湿沉降、农田地表径流、土壤和沉积物样品，分析样品中OCPs的成分特征[9-10]，见图2-8。干沉降中OCPs的浓度最高，其次是沉积物、沿岸土壤、农田地表径流、湿沉降和表层水。钱塘江表层水中OCPs的浓度水平与沿岸农田地表径流、湿沉降大致接近，表明农田地表径流与湿沉降是地表水中OCPs的重要来源。农田地表径流与湿沉降中OCPs成分特征相似，说明农田地表径流中OCPs主要来自降水；而干沉降中的OCPs组成与土壤中相似，表明两者可能有相同的

OCPs 来源。在干、湿沉降样品中，其他 OCPs 所占比例超过 50%；在农田土壤样品中，其他 OCPs 所占比例低于 30%。

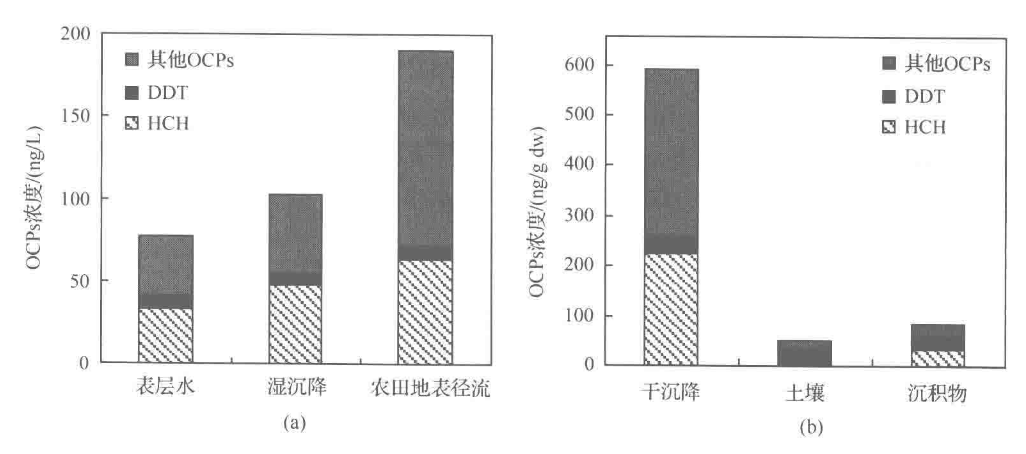


图 2-8 钱塘江流域(a)表层水、湿沉降、农田地表径流及(b)干沉降、土壤和沉积物样品中 OCPs 的浓度水平与成分特征

钱塘江流域表层水、干湿沉降、农田地表径流、土壤和沉积物样品 HCH 和 DDT 的成分特征见图 2-9。在所有介质中，β-HCH 是 HCH 四种异构体中主要成分；除农田土壤和农田地表径流外，DDE+DDD 是 4 种 DDT 异构体中主要存在形态。HCH 和 DDT 来源于早期施用以及最近林丹和三氯杀螨醇(Dicofol)的输入。其他 OCPs(包括 Aldrin，Diedrin，Endrin，Heptachlor 和 Heptachlor epoxide)未在浙江大规模使用过，然而却能在大多数水样中检测出，这些物质很可能来源于邻近地区的长距离迁移[21]。例如，七氯(Heptachlor)仍然在赤道周围的发展中国家使用，很可能会进入相对较冷的高纬度地区[22]。

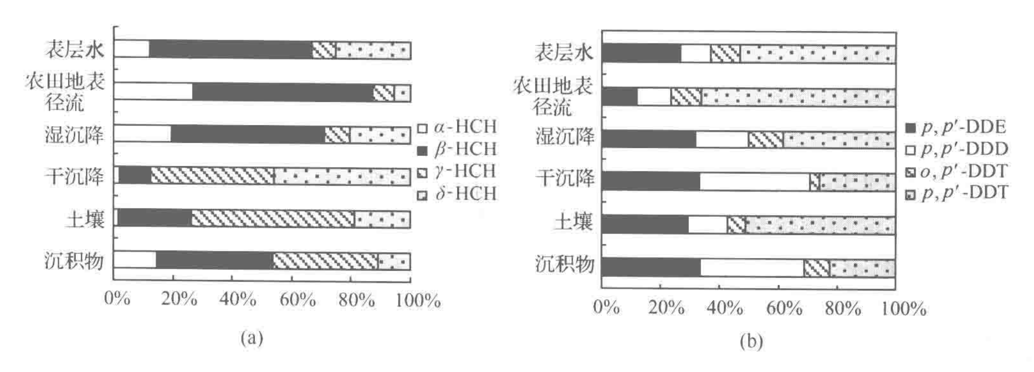


图 2-9 钱塘江地表水、干湿沉降、农田地表径流、土壤和沉积物中(a) HCH 和(b)DDT 成分特征

OCPs 的组成特征能提供其来源信息。原始 HCH 中，α-HCH/γ-HCH 的比值范围为 4.64～5.83，若环境中该比值较低，意味着 γ-HCH 有新的输入源[18]。发达国家自从 20 世纪 70 年代以来，禁止或限制使用 HCH，但是许多发展中国家直到 80 年代才禁止使用。至今包括北美和欧洲的许多国家，仍然在使用林丹。钱塘江流域各介质 α-HCH/γ-HCH 比值均小于 4.64，说明其污染来源可能是 HCH 和林丹的混合。钱塘江表层水中 α-HCH/γ-HCH 比值介于湿沉降、农田地表径流和沉积物、土壤、干沉降之间，意味着表层水中 HCH 来源于干湿沉降、农田地表径流、沉积物和土壤的混合。

p,p'-DDT 是 DDT 的活性成分，所占比例大约 80%。好氧条件下 DDT 降解为 DDE，厌氧条件下降解为 DDD，代谢产物比 DDT 更稳定。钱塘江地表水中 $(DDE+DDD)/\sum DDT>0.5$，DDT 降解产物比例较高，说明 DDT 的输入源主要是经受风化的土壤。除 2006 年 7 月采样结果外，所有水样中的 DDE 成分高于 DDD 和 DDT，说明 DDT 以好氧降解为主。一些水样的 $(DDE+DDD)/\sum DDT<0.5$，意味着采样点附近可能有 DDT 的新输入源，如三氯杀虫螨醇(Dicofol)，它是 DDT 的替代品，含有 20%的 DDT，主要用于治理果树螨虫，在浙江有小规模使用。农田地表径流中 $(DDE+DDD)/\sum DDT$ 比值较低，说明有新的 DDT 源输入。表层水中 $(DDE+DDD)/\sum DDT$ 的比值介于湿沉降、沉积物、土壤和农田地表径流之间，意味着水中 DDT 的污染来源可能是湿沉降、农田地表径流、土壤和沉积物的混合。

2.2.2　钱塘江和运河水体 PAHs 污染源解析

地表水中 PAHs 主要来自大气干湿沉降、工业废水排放、城镇面源、土壤淋溶及沉积物释放等，是多种污染源综合作用的结果，但各污染源产生的 PAHs 种类和数量不同，贡献率大小各异。在监测分析大气颗粒物沉降、地表径流、沉积物及土壤中 PAHs 含量的基础上，通过污染源推断，分析了钱塘江、京杭运河杭州段、杭州西湖及城市内河水体中 PAHs 的污染来源和污染历史[19-20,23]。

常用不同种类 PAHs 间的浓度比值来判断其污染来源，如 An/(An+Phen) 的比值小于 0.1，表明主要是石油类污染，An/(An+Phen)大于 0.1 则说明 PAHs 主要来自燃烧源；Fla/(Fla+Py)大于 0.5，表示燃烧源，Fla/(Fla+Py)小于 0.5，代表石油类污染[24-26]。计算了钱塘江沉积物中 An/(An+Phen)和 Fla/(Fla+Py)比值。结果表明，2005 年沉积物中 Fla/(Fla+Py) 比值范围为 0.01～0.94，均值为 0.39，其中 84.2%的比值小于 0.5；2006 年，该比值范围为 0.02～0.96，均值为 0.43，其中 64.0%的比值小于 0.5。由此可见，钱塘江 PAHs 以石油源为主，但石油源 PAHs 所占比例逐年减小。主要是因为近年来钱塘江流域兴建了多座大型火电厂，燃烧排放的非石油源 PAHs 通过大气迁移和干湿沉降等方式进入钱塘

江。沉积物中 An/(An+Phen)比值也反映了类似结果。用 Fla/(Fla+Py)和 An/(An+Phen)比值法,得到钱塘江一些沉积物中 PAHs 有不同的污染来源,表明这些点很可能受石油和燃烧源的混合污染。

提出了用 K_{oc} 比值法判别钱塘江、京杭运河杭州段(以下称运河)、西湖、杭州城市内河水体的 PAHs 污染源。将 2002 年 12 月测定的土壤/沉积物样品中 PAHs 浓度与同期地表水中 PAHs 浓度相比,即

$$K = \frac{C_s}{C_w} \tag{2-1}$$

式中,K 为土壤/沉积物中 PAHs 与水中 PAHs 浓度的比值;C_s 为土壤或沉积物中 PAHs 浓度,ng/g;C_w 为相应水中 PAHs 浓度,ng/mL。沉积物和土壤中 PAHs 的 K 值见表 2-7。

表 2-7　沉积物/土壤中 PAHs 浓度与相应地表水中浓度的比值

采样点		Fluo	Phen	An	Fla	Py	BaA	Chry	BeP	BkF	BaP
钱塘江沉积物	袁浦	39	1 454	—	1 146	424	—	—	—	—	—
	闸口	38	5	4	17	7	8	7	—	—	—
运河沉积物	卖鱼桥	45	4 364	—	30 614	21 800	—	—	—	—	27 413
	拱宸桥	21	4 409	5 916	7 542	—	—	—	—	—	—
	塘栖大桥	162	259	438	1 749	620	3 709	992	1 763	289	238
内河沉积物	半山桥	24	3 961	—	8 068	3 695	—	—	—	—	—
	清泰门	51	128	202	337	64	201	122	79	114	97
	化仙桥	22	58	51	202	184	133	197	352	277	326
西湖沉积物	少年宫	130	576	—	2 278	581	—	—	—	—	—
	里西湖	26	2 002	—	6 691	3 020	—	—	—	—	—
	湖心亭	70	100	70	357	179	162	165	131	170	382
土壤	义桥	19	27	26	104	41	107	—	132	48	184
	半山桥	159	763	—	2 615	813	—	—	—	—	—
	袁浦	8	268	—	504	76	—	—	—	—	—

由表 2-7 可知,水体中沉积物的 K 值较大,说明沉积物富集了大量 PAHs,可能成为地表水 PAHs 的污染源;不同水体 K 值大小顺序为:运河>城市内河>西湖>钱塘江。不同流域土壤的 K 值均较大,大小顺序为:城市内河>钱塘江>运河,地表径流对地表水中 PAHs 有一定的贡献。比较土壤和沉积物中 K 值的大小可知,通过地表径流进入运河的 PAHs 较少,但经地表径流等进入城市内河和钱塘江的 PAHs 较多。

比较同一水系中不同断面沉积物的 K 值可得,运河流入杭州段时沉积物(塘

栖大桥)中PAHs浓度比地表水高2～3个数量级,流经拱宸桥时高3个数量级,再流至卖鱼桥时则增至4个数量级,说明运河流经城区时PAHs污染加重,主要由城区工厂排放输入。而钱塘江在袁浦断面流入杭州时沉积物中PAHs浓度比地表水大2～3个数量级,流经闸口时则降至1个数量级,说明钱塘江PAHs主要为上游输入,流过城区时经降解和稀释而降低浓度。靠近西湖岸边的里西湖和少年宫两个断面沉积物中PAHs浓度比地表水高2～3个数量级,而离岸较远的湖心亭则高2个数量级,说明地表径流输入对西湖水中PAHs有一定的贡献。

为探讨沉积物释放和土壤淋溶对地表水中PAHs的贡献,绘制了K(Phen)～K(An)、K(Fla)～K(Py)、K(BaA)～K(Chry)、K(BeP)～K(BaP)之间的关系图,若K(Phen)～K(An)、K(Fla)～K(Py)、K(BaA)～K(Chry)、K(BeP)～K(BaP)线性回归方程斜率接近1,则说明水中Phen/An、Fla/Py、BaA/Chry、BeP/BaP比值与土壤或沉积物中的比值一致,可以判断地表水中的PAHs主要来自沉积物释放。结果表明,所研究地表水中的Phen、An、Fla、Py四种PAHs主要来自沉积物释放,而其余PAHs还有其他来源。

沉积物和地表水中PAHs的浓度比值(即富集倍数K)与沉积物本身的吸附能力有关,还与水体PAHs的污染历史有关。其中沉积物对PAHs的吸附能力大小与其有机质含量呈正比。用沉积物(土壤)有机碳含量标化沉积物(土壤)的富集倍数K可以得到有机碳标化的吸附系数(K_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K}{f_{oc}} \tag{2-2}$$

式中,f_{oc}为沉积物或土壤的有机碳含量,%;PAHs的K_{oc}值与沉积物或土壤有机碳含量的关系不大,但与污染历史有关。计算得到的K_{oc}值分别见表2-8。结果表明,PAHs在沉积物中的K_{oc}值大小顺序为:运河＞城市内河＞西湖＞钱塘江;而河流两岸土壤的K_{oc}值大小则为:城市内河＞钱塘江＞运河。同一河段,K_{oc}值变化规律与富集倍数K值一样。一般情况下,当沉积物的K_{oc}值与土壤的K_{oc}值接近时,说明该水体中的PAHs污染主要来自土壤的地表径流,污染历史不长;当沉积物的K_{oc}值远大于土壤的K_{oc}值时,说明该水体PAHs污染历史较长。

PAHs在运河(钱塘江)的沉积物与土壤的K_{oc}比值见表2-9。结果表明,钱塘江沉积物和土壤中的K_{oc}比值接近1,两者的有机碳含量也相近,钱塘江径流量大,说明水中PAHs主要来自土壤淋溶输入,且PAHs污染历史不长。运河的K_{oc}比值在塘栖大桥处接近1,说明运河入杭州段前PAHs大多为地表径流输入;在城区(如拱宸桥和卖鱼桥)处K_{oc}比值远大于1,且运河为缓流水体,表明地表径流输入少,而工业排放输入多,且污染历史较长。

表 2-8 PAHs 在沉积物中的 K_{oc} 值

	采样点	Fluo	Phen	An	Fla	Py	BaA	Chry	BeP	BkF	BaP
钱塘江沉积物	袁浦	12 897	484 809	—	382 051	141 273	—	—	—	—	—
	闸口	10 181	1 452	968	4 519	1 815	2 059	1 888	—	—	—
运河沉积物	卖鱼桥	1 958	191 418	—	1 342 721	956 140	—	—	—	—	1 202 303
	拱宸桥	803	168 942	226 673	288 970	—	—	—	—	—	
	塘栖大桥	2 547	4 059	6 883	27 458	9 729	58 232	15 572	27 679	4 532	3 741
内河沉积物	半山桥	577	94 095	—	191 639	87 771	—	—	—	—	—
	清泰门	10 272	25 579	40 482	67 362	12 757	40 125	24 459	15 723	22 811	19 328
	化仙桥	2 456	6 550	5 722	22 715	20 658	14 888	22 168	39 546	31 161	36 670
西湖沉积物	少年宫	4 829	21 340	—	84 380	21 512	—	—	—	—	—
	里西湖	433	33 365	—	111 515	50 333	—	—	—	—	—
	湖心亭	540	774	546	2 767	1 391	1 256	1 276	1 014	1 320	2 958
土壤	义桥	2 058	3 002	2 880	11 583	4 573	11 935	—	14 621	5 368	20 407
	半山桥	20 100	96 536	—	330 987	102 899	—	—	—	—	—
	袁浦	2 544	86 356	—	162 531	24 567	—	—	—	—	—

表 2-9 PAHs 在沉积物和土壤上 K_{oc} 的比值

PAHs	Fluo	Phen	An	Fla	Py	BaA	Chry	BeP	BkF	BaP
袁浦	5.07	5.61	—	2.35	5.75	—	—	—	—	—
闸口	4.00	0.02	—	0.03	0.07	—	—	—	—	—
卖鱼桥	0.95	63.76	—	115.92	209.08	—	—	—	—	58.92
拱宸桥	0.39	56.28	78.71	24.95	—	—	—	—	—	—
塘栖大桥	1.24	1.35	2.39	2.37	2.13	4.88	—	1.89	0.84	0.18

2.3 PAHs 重要污染源的成分谱图和排放系数

2.3.1 秸秆燃烧烟气 PAHs 的成分谱图和影响因素

我国是农业大国，农作物秸秆年产量超过 6 亿 t，其中近 1.4 亿 t 被焚烧处理[27]。秸秆焚烧过程中，向大气排放大量污染物[28]，是造成秋冬季节我国大气污染的重要原因之一。已有的研究主要集中在秸秆燃烧过程中 CO_x、NO_x 等无机污染物的生成[29]，对 PAHs 形成及影响研究不够深入，仅有温度对 PAHs 生成影响的少量报道[30-31]。为此，研究了水稻和大豆秸秆燃烧过程中 PAHs 的生成特征及

其影响因素[32]，为估算秸秆燃烧过程中 PAHs 的排放量提供数据支持。

1. 温度对 PAHs 生成的影响

在实验温度(200～700 ℃)范围内，水稻秸秆和大豆秸秆燃烧时 PAHs 的生成量随温度上升而增大，∑PAHs 的生成量分别为 9.29～23.6 μg/g 和 3.13～49.9 μg/g(表 2-10)。16 种 PAHs 中 Naph 的生成量最大，分别为 3.45～6.14 μg/g 和 0.913～20.4 μg/g，占∑PAHs 生成量的 26.0%～37.1%和 29.1%～41.0%；其次是 Phen，生成量分别为 2.67～5.30 μg/g 和 0.400～8.07 μg/g。研究认为有机质燃烧过程中 PAHs 生成的最佳温度区间为 700～900 ℃，超过 900 ℃，PAHs 容易分解；而低温时有机质以裂解为主，PAHs 生成量较少[33-35]，有机质燃烧不充分，也是 PAHs 生成量较少的一个重要原因[36]。

测得水稻和大豆秸秆原质中∑PAHs 含量分别为 19.6 ng/g 和 10.2 ng/g，两种秸秆燃烧灰烬中的含量分别为 4.07～23.7 ng/g 和 8.31～83.5 ng/g(图 2-10)。秸秆烟气 PAHs 含量远大于原质和灰烬中的含量(高 2～3 个数量级)。可见，秸秆燃烧排放的 PAHs 主要来自有机质的不完全燃烧而非秸秆中原有 PAHs 的挥发。200～700 ℃范围内燃烧对 PAHs 的贡献率为 80.6%～100%。总体上，燃烧对 PAHs 生成量的贡献率随温度升高而增大，但随 PAHs 环数增大而减小。以水稻秸秆为例，温度从 200 ℃上升到 700 ℃时，燃烧对 BP 生成量的贡献率从 80.6%增大至 94.3%；700 ℃时，燃烧对各 PAHs 生成量的贡献率均在 94%以上；200 ℃时，从 2 环的 Naph 到 6 环的 BP，燃烧对其生成量的贡献率从 98.4%减小至 80.6%。

2. 水分对 PAHs 生成的影响

国内外关于生物质燃烧污染源的研究通常以干燥的生物质为实验对象[28]，但焚烧时，秸秆等生物质中含有的水分对 PAHs 生成有较大的影响。研究发现，水分可抑制秸秆燃烧过程中 PAHs 的生成。干燥的大豆秸秆(含水量 0%)在 700 ℃燃烧时∑PAHs 生成量为 49.9 μg/g；而当含水量为 30%时，∑PAHs 生成量为 10.9 μg/g，相比干燥时下降了 78.2%。水分对低环 PAHs 生成的抑制作用更加显著。当大豆秸秆含水量为 30%时，燃烧生成的 2～3 环 PAHs 总量只占干燥时生成的 2～3 环 PAHs 总量的 8.1%～34.5%，而相应的 5～6 环 PAHs 总量的比例达到 34.8%～54.1%。水分抑制秸秆燃烧过程中 PAHs 生成的主要原因包括：①水分降低了秸秆燃烧的实际温度，从而抑制了 PAHs 的生成[37]；②高温下，水分与秸秆中 H 发生化学反应：$H_2O + H \longleftrightarrow \cdot OH + H_2$，生成的 ·OH 自由基能够氧化 PAHs，从而降低烟气中 PAHs 的生成量[38-39]。

表 2-10　秸秆燃烧时 PAHs 生成量随温度的变化(μg/g)

PAHs	水稻秸秆						大豆秸秆					
	200 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	200 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
Naph	3.45	4.13	4.96	5.66	6.05	6.14	0.913	1.45	1.81	3.62	4.82	20.4
Acy	0.268	0.325	0.038 9	0.396	0.828	0.680	0.182	0.175	0.208	0.568	0.839	6.46
Ace	0.729	0.914	0.857	1.25	1.16	1.54	0.311	0.352	0.469	1.27	1.98	2.76
Fluo	0.927	1.16	1.35	1.70	1.90	1.71	0.399	0.333	0.520	1.25	1.91	2.90
Phen	2.67	3.79	4.53	3.10	4.59	5.30	0.400	0.656	0.503	1.96	2.76	8.07
An	0.099 2	0.225	0.302	0.249	0.414	0.465	0.209	0.152	0.247	0.515	0.661	1.82
Fla	0.077 0	0.078 4	0.173	0.396	0.733	0.744	0.058 5	0.069 0	0.057 3	0.088 3	0.166	0.310
Py	0.382	0.514	0.755	0.788	1.66	1.96	0.094 5	0.062 1	0.142	0.226	0.646	1.53
BaA	0.461	0.982	0.875	1.99	2.82	4.12	0.337	0.242	0.353	0.812	1.25	2.65
Chry	0.070 0	0.157	0.252	0.234	0.355	0.396	0.131	0.122	0.159	0.242	0.395	0.952
BbF	0.094 3	0.161	0.175	0.239	0.294	0.355	0.036 7	0.027 9	0.038 4	0.067 0	0.118	0.448
BkF	0.024 7	0.028 4	0.029 3	0.024 3	0.033 0	0.039 9	0.009 48	0.006 90	0.009 66	0.018 3	0.025 3	0.205
BaP	0.013 3	0.034 1	0.037 4	0.054 6	0.062 2	0.054 3	0.026 7	0.020 2	0.024 5	0.046 5	0.077 4	0.678
DA	0.006 06	0.004 10	0.007 28	0.001 06	0.001 20	0.001 50	0.002 29	0.003 17	0.005 81	0.001 30	0.001 56	0.007 79
BP	0.009 61	0.022 9	0.012 6	0.019 8	0.018 4	0.040 5	0.010 3	0.012 9	0.011 0	0.014 8	0.024 9	0.253
IN	0.011 8	0.026 9	0.021 4	0.028 5	0.027 1	0.029 4	0.012 9	0.010 0	0.013 1	0.018 8	0.032 2	0.316
ΣPAHs	9.29	12.6	14.4	16.1	21.0	23.6	3.13	3.70	4.57	10.7	15.7	49.9

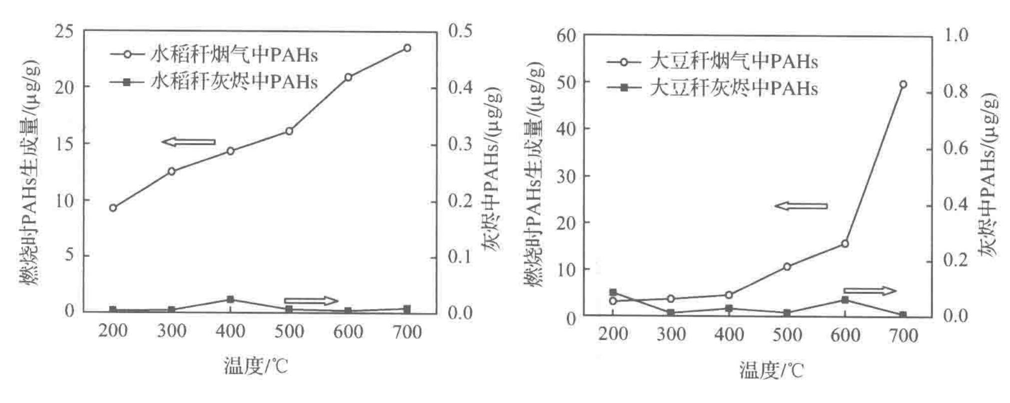


图 2-10　水稻和大豆秸秆燃烧时 PAHs 生产量及其在灰烬中的含量

3. 含氧量对 PAHs 生成的影响

燃烧时保证氧气充足并使其与燃料充分混合，是降低污染物生成的前提条件[40]。含氧量能显著影响 PAHs 的生成，当含氧量为 0%、21%、40%、60%、80% 和 100%时，大豆秸秆 700 ℃燃烧时∑PAHs 的生成量分别是 19.4 μg/g、49.9 μg/g、137 μg/g、64.7 μg/g、26.2 μg/g 和 3.01 μg/g。16 种 PAHs 生成量均随含氧量增大而先增大后减小，除 Ace 外其余 15 种 PAHs 的生成量在含氧量为 40%时达到最大值，而 Ace 生成量的最大值则出现在含氧量为 21%时。

4. PAHs 的排放系数和排放量

排放系数是表征污染源 PAHs 排放特征的重要参数，也是建立污染源排放清单的基础数据。秸秆焚烧的温度通常在 400～500 ℃之间[41]，根据表 2-10 中数据，计算得到水稻秸秆和大豆秸秆焚烧时∑PAHs 的排放系数分别为 14.4～16.1 μg/g 和 4.57～10.7 μg/g。将秸秆烟气中 PAHs 浓度归一化处理后得到 PAHs 的成分谱图及各 PAH 的气态和颗粒态分布特征，见图 2-11。根据各排放源的实际情况，结合其 PAHs 排放系数，可估算出 PAHs 实际排放量。我国水稻秸秆和大豆秸秆的年产量约 1 亿 t 和 0.32 亿 t，其中焚烧比例为 22.2%[27]。据此估算，我国每年焚烧水稻秸秆和大豆秸秆向大气排放的∑PAHs 分别为 320～357 t 和 32.5～76.0 t。

比值法是污染源定性解析的重要方法。研究者常用一些同分异构体间的比值做定性解析[42]。秸秆烟气 BaA/Chry 比值为 2.2～8.5、BbF/BkF 为 3.7～9.9、An/Phen 为 0.1～0.5、InP/BP 为 1.2～1.7，为定性解析 PAHs 污染来源提供了依据。

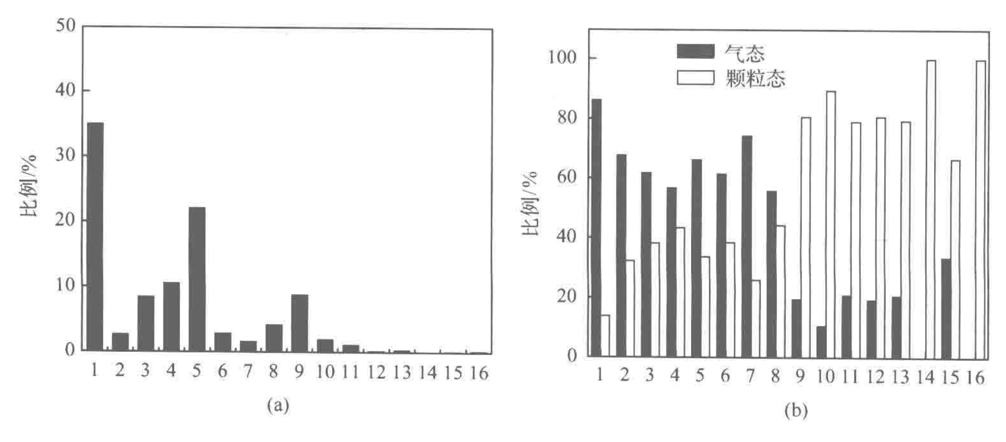


图 2-11　秸秆烟气中 PAHs 成分谱图(a)及气固态分布(b)

横坐标 1～16 分别是：Naph，Acy，Ace，Fluo，Phen，An，Fla，Py，BaA，Chry，BbF，BkF，BaP，DA，BP，InP

2.3.2　汽车尾气 PAHs 成分谱图和影响因素

空气中 PAHs 的研究始于 1952 年，英国的 Waller 首先监测了伦敦空气中 PAHs，随后各国学者对此开展了广泛研究。目前已基本了解环境空气中 PAHs 的浓度水平及污染源，但污染源解析工作还处于起步和探索阶段。PAHs 来源众多，如汽车尾气、焦炉气、垃圾焚烧等，其中汽车尾气和与煤燃烧排放是 20 世纪最主要的两大污染源[43-45]。例如，研究表明，在美国，机动车尾气是大气中 PAHs 的主要来源，贡献率为 35%，炼铝厂和森林火灾贡献率为 17%，其次为家庭木材燃烧、炼焦厂、发电厂和焚烧炉，贡献率分别为 12%、11%、6%和 3%[46]。近年来，我国城市汽车保有量以年均 20%的速度增加，汽车尾气对城市空气污染的贡献日益增加，特别是一些大城市，空气污染已经不再是传统燃煤型污染，而是煤烟型和汽车尾气混合型污染。因此，需要深入研究汽车尾气排放 PAHs 的成分图谱及影响因素。

1. 汽车排放 PAHs 的影响因素

汽车尾气排放 PAHs 受燃料种类、车型、行驶路程及路况等因素影响。杭州市于 1998 年 12 月开始实施汽油禁铅，90＃和 93＃汽油全面代替 70＃汽油，同时柴油(0＃)在市区也有一定的份额。选择 10 辆常见车型作为研究对象，研究了汽车尾气中 PAHs 的成分图谱[47]。车辆基本信息见表 2-11，主要为轻型机动车，包括桑塔纳、帕萨特以及面包车等，燃料包括 90＃和 93＃汽油以及 0＃柴油；在测定车辆怠速状况下 PAHs 的排放情况时，实验车辆发动机先空转半小时，然后采集

样品;每辆车采样两次,结果取平均值,两次采样间隔为半小时。

表 2-11　研究车辆基本信息

编号	里程/km	燃油类型
1	42 758	90#
2	10 573	90#
3	17 802	90#
4	536 229	90#
5	37 098	90#
6	216 686	90#
7	21 586	93#
8	123 969	0#(柴油)
9	120 353	90#
10	295 590	90#

注:1～3、4～6、9～10 是同一型号车辆;7、8 为不同型号

实验车辆汽车尾气周围空气中 PAHs 的浓度见表 2-12。空气中 12 种 PAHs 浓度为 32～98 μg/m³,平均浓度为 61 μg/m³。BaP 为 0.37～3.1 μg/m³。对相同型号的车辆,尾气中 PAHs 含量与车辆行驶里程数有关,里程数越大排放 PAHs 浓度越高,如车辆 10(295 590 km,72 μg/m³)>车辆 9(120 353 km, 54 μg/m³)>车辆

表 2-12　实验车辆尾气中 PAHs 浓度(μg/m³)

车辆编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Naph	9.2	13	9.4	11	9.1	6.2	6.8	16	6.5	7.5
Ace	0.46	2.1	2.2	1.7	0.92	0.92	0.18	9.5	3.6	3.0
Fluo	1.6	0.38	1. 6	2.3	0.57	2.0	1.8	12	2.6	5.0
Phen	0.061	0.68	0.55	1.1	0.34	0.28	0.57	1.1	0.50	0.69
An	0.12	0.38	0.13	0.79	0.17	0.12	0.35	0.82	0..36	0.50
Fla	2.3	1.8	2.0	4.6	0.76	1.8	5.5	2.7	2.4	7.8
Py	2.7	3.0	2.2	1.6	0.94	1.5	0.75	4.6	2.2	6.1
BaA	20	14	17	32	14	17	13	46	26	26
Chry	2.3	1.2	1.2	0.89	0.30	0.74	2.5	3.9	0.33	3.0
BeP	0.46	0.52	0.53	0.71	0.62	0.41	1.4	0.52	1.1	1.6
BkF	4.2	1.3	2.4	1.2	3.8	6.1	5.2	1.2	5.4	7.1
BaP	1. 7	1.0	0.98	0.65	1.1	0.37	0.82	0.37	1.3	3.1
Total	45	40	40	60	32	38	39	98	54	72
Total*	2.3	1.3	1.4	1.1	1.6	1.2	1.5	1.0	2.1	4.1
Total/Total*	19	29	28	52	20	32	26	93	25	17

1(42 758 km，45 μg/m³)＞车辆 3(17 802，40 μg/m³)＝车辆 2(10 573 km，40 μg/m³)，车辆 4(536 229 km，60 μg/m³)＞车辆 6(216 686 km，38 μg/m³)＞车辆 5(37 098 km，32 μg/m³)。

Nisbet 以 BaP 为基准，根据不同 PAHs 毒性的大小，确定 17 种 PAHs 的毒性校正因子。经毒性因子校正后 PAHs 总浓度(Total*)及校正前后浓度比(Total/Total*)见表 2-12。从表中可以看出，校正前后浓度大小顺序有所不同，不同车辆未校正的 12 种 PAHs 浓度顺序为 8＞10＞4＞9＞1＞3～2＞7＞6＞5，校正后浓度顺序为 10＞1＞5＞9＞7＞3＞2＞6＞4＞8。计算了车辆排放 PAHs 综合校正因子，即未校正的 12 种 PAHs 总浓度(Total)与经过校正的 12 种 PAHs 总浓度(Total*)的比值，借此来衡量不同车辆排放尾气的相对毒性。比值越大，该车辆尾气毒性较小；比值越小，则尾气毒性较大。从表 2-12 可以看出，尽管柴油车尾气中 PAHs 浓度较高，但其毒性相对较小；随着行驶里程数增加，汽车尾气中 PAHs 的整体毒性增加。

2. 汽车尾气 PAHs 成分谱图

汽车尾气 PAHs 成分图谱受燃油种类影响。柴油车和汽油车(9 辆汽油车平均)尾气中 PAHs 的成分谱图见图 2-12。柴油车以 2、3、4 环 PAHs 为主，共占 PAHs 总量的 97%，5 环 PAHs 的贡献只有 2.2%；汽油车尾气中，4 环 PAHs 贡献显著，达 58%，2、3、5 环相对含量比较接近，分别为 19%、10%、13%。汽油车和柴油车尾气中 PAHs 均为 BaA 含量最高，前者 5 环 PAHs 的相对含量比后者高了近 5 倍，3 环低了二分之一多。

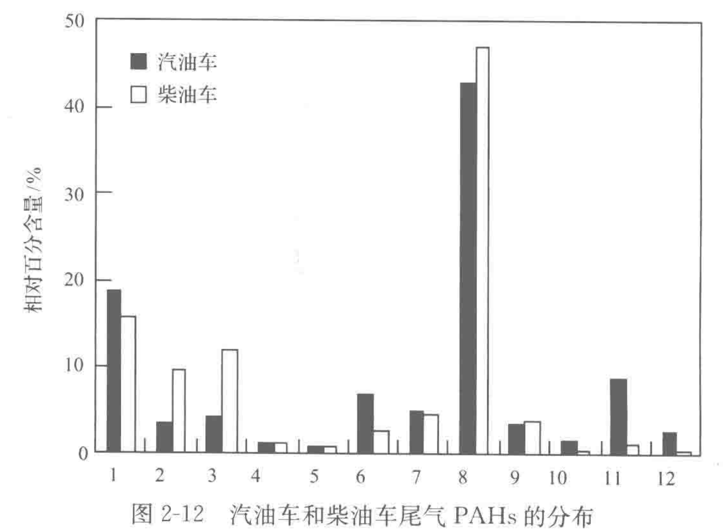


图 2-12　汽油车和柴油车尾气 PAHs 的分布

横坐标 1～12 分别是：Naph，Ace，Fluo，Phen，An，Fla，Py，BaA，Chry，BeP，BkF，BaP

2.3.3　焦化厂空气中PAHs污染特征和成分谱图

工业污染源对城市空气PAHs污染有较大贡献。焦炉煤气是重要的多环芳烃工业污染源。焦化厂生产过程会产生大量的PAHs等“三致”物质，污染物的种类和相对浓度随生产工艺而不同。采集了某焦化厂焦炉顶、出焦处、熄焦处及厂区门口等空气样品，分析评价了焦化厂区空气中PAHs污染水平及影响范围，给出了焦化废气中PAHs的成分谱图[48]，为了解焦化厂PAHs污染特征及控制提供科学依据。

1. 焦化厂空气中PAHs的污染特征

在焦化厂内及附近设置了5个大气采样点，各采样点PAHs浓度见表2-13。厂区各采样点PAHs浓度大小依次为：焦炉顶(4)＞出焦处(2)＞熄焦处(5)＞大门口(3)。焦炉顶是PAHs的产生点，12种PAHs总浓度最高(46.77 μg/m³)。出焦时炉门打开，瞬时排放大量PAHs，因此出焦处空气中PAHs污染仍十分严重，浓度达25.03 μg/m³。由于该厂采用湿式熄焦，大量PAHs转移至水相，故空气中PAHs污染较轻；大门口距离高炉最远，PAHs污染相对较轻(11.75 μg/m³)，约为焦炉顶的1/4。

表2-13　各采样点PAHs浓度(μg/m³)

No	Naph	Ace	Fluo	Phen	An	Fla	Py	BaA	Chry	BeP	BkF	BaP
1	2.530	0.313	0.857	0.555	0.315	1.825	1.673	0.927	0.623	0.069	0.030	0.024
2	2.662	1.954	2.249	1.055	0.646	3.767	2.287	5.719	1.251	1.838	0.552	1.054
3	2.783	0.194	0.900	0.307	0.271	1.232	1.124	3.756	0.154	0.747	0.170	0.110
4	10.28	0.058	6.476	0.893	0.749	17.09	2.598	4.940	1.141	1.336	0.520	0.688
5	6.634	0.228	2.792	0.246	0.230	1.037	1.387	3.179	0.126	0.407	0.041	0.050

注：1为下风向1 km，3层楼顶，距楼顶1.5 m；2为运焦车轨道旁，距地面1.5 m；3为大门口草地上，距地面1.5 m；4为工人进煤处，距焦炉顶1.5 m；5为熄焦塔旁3 m，距地面1.5m

按照分子量不同，PAHs可以分为低(2～3环)、中(4环)和高(5环以上)分子量PAHs，其中高分子量PAHs致癌性最强。焦化厂区各采样点PAHs组成见图2-13，除采样点5(该处存在PAHs在水气两相的分配)外，空气中4环PAHs含量最高，5环PAHs最低；高分子量PAHs含量为0.498～3.445 μg/m³，出焦处最高，占12种PAHs的13.7%，焦炉顶次之。采样点1在炼焦高炉下风向1 km处，除来往汽车尾气和焦炉气外，无其他PAHs污染源，12种PAHs总浓度为9.741 μg/m³，BaP为0.024 μg/m³。根据轮廓图法，可以确定焦炉气是造成采样点1 PAHs污染的主要来源。BaP是一种强致癌性物质，常作为焦化厂排放

PAHs 的标志物[49]，也是我国环境空气质量标准指标之一。在焦化厂区环境空气中 BaP 的浓度为 0.050～1.054 μg/m³，焦炉顶和出焦处空气中 BaP 浓度远高于煤烟和交通干线(0.0022～0.0404 μg/m³)[50]。

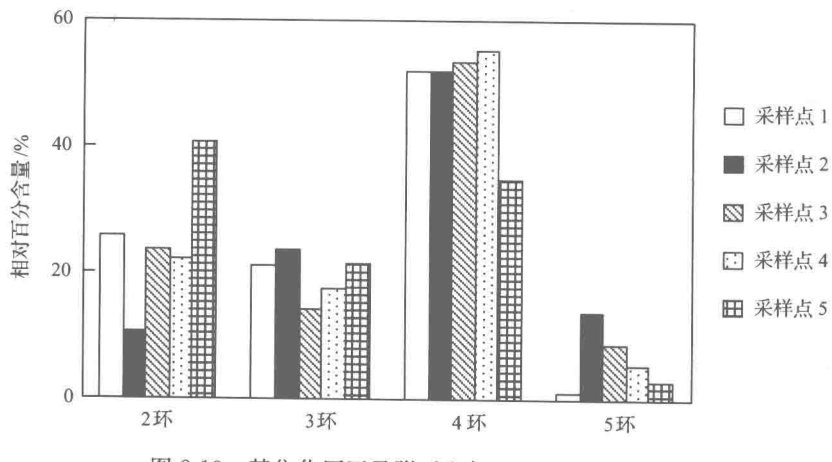


图 2-13　某焦化厂区及附近空气 PAHs 的相对组成

2. 炼焦废气 PAHs 成分谱图

图 2-14 为炼焦炉顶废气中 PAHs 的成分谱图。谱图总体呈锯齿形状，Fla 相对含量最高，其次为 Naph、Fluo、BaA 和 Py；Ace、Phen、An、Chry、BeP、BkF、BaP 含量相对较低。

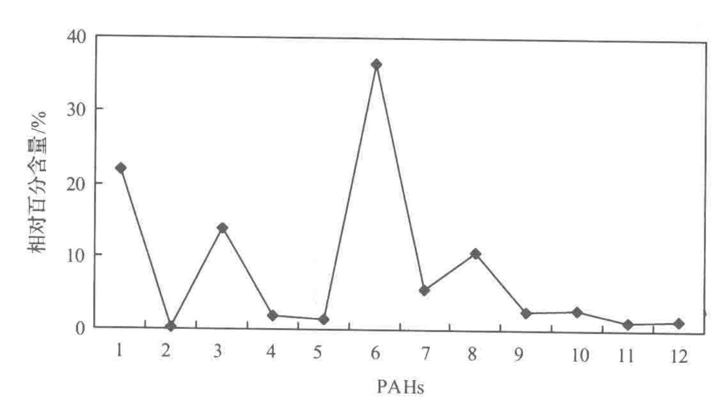


图 2-14　某焦化厂废气中 PAHs 的成分谱图

横坐标 1～12 分别是：Naph，Ace，Fluo，Phen，An，Fla，Py，BaA，Chry，BeP，BkF，BaP

2.4　杭州市大气 PAHs 干湿沉降

干湿沉降是大气中 PAHs 去除的主要机制，包括颗粒态 PAHs 的重力沉降、气态 PAHs 在气固两相间的分配、雨除和冲刷过程等。很多研究证实，大气中 PAHs 的干湿沉降是水体中 PAHs 的重要来源[44,51-52]。1998 年以来，笔者等在杭州市区选取了 5 个不同功能区的采样点，收集干湿沉降样品，研究了大气中 PAHs 的干湿沉降机制。1 号点：艮秋立交桥旁（交通干线）；2 号点：官巷口（商住区）；3 号点：天目山路（交通干线）；4 号点：浙江大学西溪校区内（文教区）；5 号点：三墩（城郊）。

2.4.1　大气 PAHs 干沉降

研究了杭州市大气降尘中 PAHs 的分布特征及清除机制。结果表明，5 个采样点降尘中 PAHs 浓度存在一定差异（表 2-14）。交通干线（1 号和 3 点）附近降尘中 15 种 PAHs 总浓度最高，分别为 4.56～6.93 μg/g 和 3.13～7.24 μg/g，文教区降尘中∑PAHs 浓度最低，为 1.79～3.55 μg/g。

图 2-15 给出了 PAHs 在不同粒径降尘中的分布。随降尘粒径减少，∑PAHs 浓度逐渐增大，150 目以上样品中∑PAHs 浓度是 80～150 目样品的 1.2～2.1 倍，是 20～80 目样品的 1.5～2.3 倍。不同粒径降尘中不同 PAHs 的分布基本一致，但和空气中 PAHs 的分布显著不同。降尘中 Phen 是含量最高的 PAH，平均占∑PAHs 的 22.3%，其次是 Fla 和 Py，分别占 19.4%和 15.1%，而空气中占重要地位的 Naph 只占降尘中∑PAHs 浓度的 5.7%。可见，干沉降主要去除4～5 环 PAHs；2 环 PAHs 主要以气态存在，干沉降可以忽略。

2.4.2　大气 PAHs 湿沉降

1. 雨水中 PAHs 的分布特征

降水是空气中 PAHs 的主要汇机制[53-54]。雨水样品中∑PAHs 浓度为 379～649 ng/L（表 2-15）。其中交通干线的雨水中 PAHs 污染最严重，文教区的雨水污染较轻。与国外研究相比[55-57]，杭州雨水中 PAHs 浓度较高，但浓度差异在一个数量级之内。

与降尘中 PAHs 的分布比较类似，雨水中 Phen 的浓度较高，占∑PAHs 的 39.9%～46.5%，其次是 Fla 和 Py，分别占 10.9%～15.5%和 9.6%～11.7%。PAHs 中 Naph 的溶解度最高，为 32 mg/L，Phen 的溶解度仅为 1.2 mg/L，但雨水中 Naph 占∑PAHs 的比例远低 Phen，不到 5%。这主要与 Naph 的饱和蒸气压有

表 2-14　降尘中 PAHs 的浓度水平(ng/g)

PAHs	1 号点			2 号点			3 号点			4 号点			5 号点		
	20～80 目	80～150 目	150 目以上	20～80 目	80～150 目	150 目以上	20～80 目	80～150 目	150 目以上	20～80 目	80～150 目	150 目以上	20～80 目	80～150 目	150 目以上
Naph	413	446	527	173	203	217	109	130	334	92.3	142	144	73.0	83.0	97.2
Ace	14.5	20.1	24.8	7.13	10.6	30.0	21.8	23.5	29.4	12.9	15.0	18.2	19.9	10.9	18.1
Fluo	93.1	134	182	47.2	74.0	123	93.0	85.7	148	48.9	59.2	81.8	53.0	69.6	76.2
Phen	847	1.13E3	1.57E3	442	544	844	737	793	1.54E3	392	499	832	471	540	722
An	68.0	69.0	77.0	22.5	39.1	67.5	73.2	74.1	109.3	23.7	33.3	54.8	41.7	52.1	52.2
Fla	868	978	1.32E3	418	678	752	560	659	1.11E3	348	471	606	361	513	623
Py	623	653	841	268	439	501	440	515	1.49E3	239	318	482	293	425	458
BaA	162	193	261	44.6	86.5	72.4	88.4	146	150	24.2	38.7	188	65.8	128	99.5
Chry	225	314	474	200	302	279	241	256	538	162	210	299	169	220	257
BbF	411	424	461	180	296	333	219	253	552	141	202	239	160	192	245
BkF	121	132	168	56.5	103	96.9	73.1	87.7	174	43.8	62.6	76.0	60.5	66.1	79.7
BaP	223	291	347	74.2	138	146	144	171	251	63.3	93.5	150	131	136	142
DA	16.1	21.1	27.5	13.8	17.6	19.1	14.0	20.7	27.1	8.59	11.0	21.0	14.0	16.1	15.7
BP	223	270	331	134	208	230	169	165	389	94.1	150	203	146	174	171
InP	254	257	324	117	203	215	150	151	403	97.1	135	152	129	138	167
$\sum PAHs \cdot 10^{-3}$	4.56	5.34	6.93	2.20	3.34	3.93	3.13	3.53	7.24	1.79	2.44	3.55	2.19	2.76	3.22

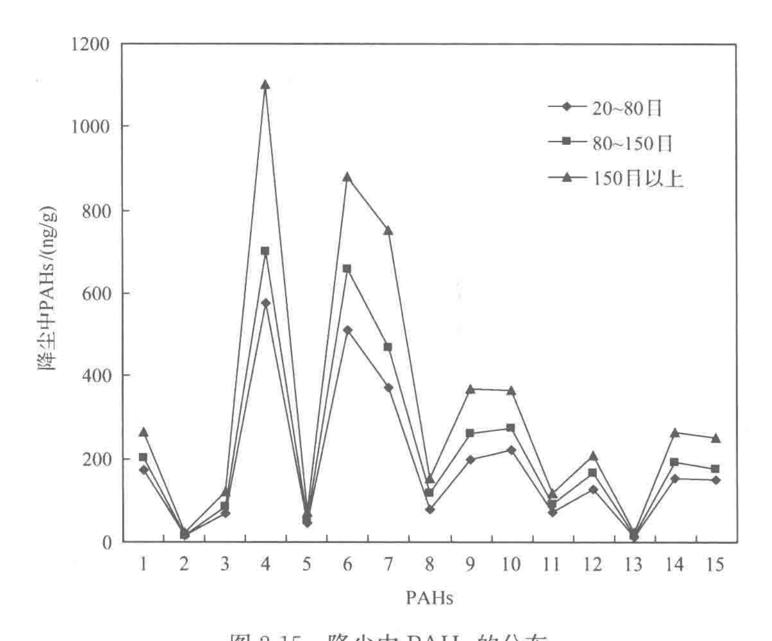


图 2-15　降尘中 PAHs 的分布

横坐标 1～15 分别是：Naph，Ace，Fluo，Phen，An，Fla，Py，BaA，Chry，BbF，BkF，BaP，DA，BP，InP

表 2-15　杭州市雨水中 PAHs 的浓度(ng/L)

PAHs	1 号点	2 号点	3 号点	4 号点	5 号点
Naph	20.5	18.9	26.6	11.1	18.6
Ace	22.7	13.6	19.9	10.5	9.65
Fluo	23.0	18.6	16.2	10.2	18.9
Phen	260	232	266	176	177
An	15.6	9.55	10.6	3.33	7.84
Fla	79.6	56.2	82.2	42.0	68.8
Py	70.7	59.3	64.6	36.3	51.6
BaA	31.8	17.4	31.9	17.6	17.8
Chry	42.9	33.1	37.5	25.4	27.4
BbF	19.2	12.3	18.6	13.6	9.29
BkF	16.5	9.43	16.0	9.45	10.1
BaP	13.3	12.4	11.3	7.31	8.44
DA	8.33	7.72	8.55	4.40	5.55
BP	8.98	5.14	4.57	3.35	3.60
InP	16.2	10.7	15.3	8.40	8.22
∑PAHs	649	516	629	379	442

关，25 ℃时，Naph 的饱和蒸气压为 0.3 mmHg①，远高于 Phen 等其他 PAHs 的饱和蒸气压。所以在雨水-空气体系中，Naph 的挥发占主体，而非溶解，导致了雨水中 Naph 的比例较低。

为尽量避免汽车尾气的干扰，测定了 4 号点（文教区）下雨前后空气中气态和颗粒态 PAHs 的浓度，见表 2-16。结果表明，降雨可显著清除空气中颗粒态 PAHs（清除率 66.5%），但对气态 PAHs 的清除效果不大（清除率仅为 17.4%）；对 2～6 环 PAHs 的清除率分别为 18.8%、22.1%、42.7%、68.0%、74.9%。有研究认为，降雨可以较好地清除空气中气态污染物[58-59]。但随后研究表明[60-61]，降雨在冲刷空气中大颗粒物的同时，可以溶解亚微米级的颗粒物，所以对颗粒物有较好的清除作用，并且以往的研究高估了其对气态污染物的清除能力。研究结果证实了后者的观点。为进一步判断降雨对 PAHs 的清除机制，分析了雨水中 PAHs 浓度和空气中 PAHs 气/颗粒态浓度的相关性（图 2-16）。结果表明，雨水中 PAHs 浓度与空

表 2-16 降雨前后空气中 PAHs 的浓度（ng/m³）

PAHs	降雨前		降雨后	
	颗粒态 PAHs	气态 PAHs	颗粒态 PAHs	气态 PAHs
Naph	nd	1.65E3	nd	1.34E3
Ace	2.03	78.9	0.880	59.8
Fluo	2.99	50.8	1.03	37.2
Phen	102	425	38.8	382
An	15.1	17.8	6.11	15.1
Fla	16.3	18.9	4.86	16.1
Py	20.3	20.1	4.52	17.5
BaA	3.05	6.22	0.583	5.48
Chry	4.66	2.52	1.22	2.43
BbF	5.81	nd	1.52	nd
BkF	3.16	0.155	1.14	0.146
BaP	5.10	0.828	1.24	0.803
DA	2.14	0.323	0.379	0.337
BP	3.99	0.454	0.799	0.495
InP	4.17	nd	0.867	nd
ΣPAHs	191	2.27E3	63.9	1.87E3

注：nd 为未检出

① 1 mmHg=1.333 22×10² Pa。

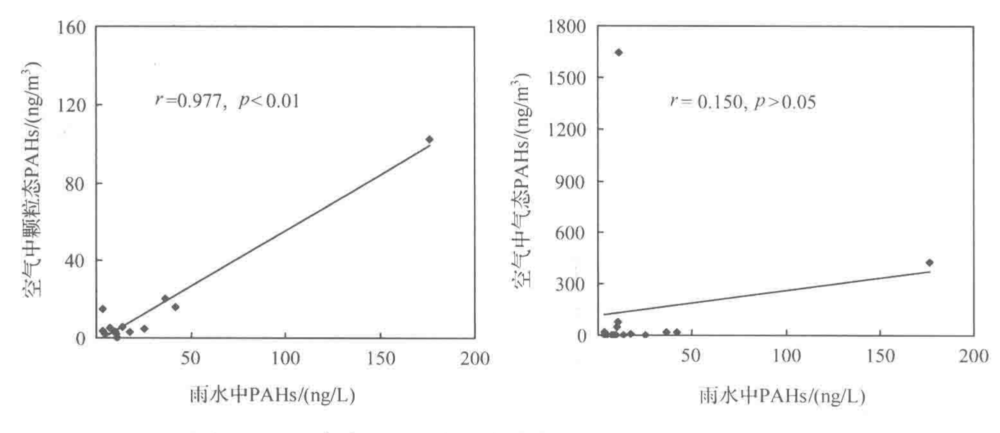


图 2-16　雨水中 PAHs 与空气中气/颗粒态 PAHs 的相关性

气中颗粒态 PAHs 浓度有很好的相关性($R=0.977$，$p<0.01$)，而与气态 PAHs 无明显相关性($R=0.150$，$p>0.05$)，说明雨水中 PAHs 主要来自空气中颗粒态 PAHs 的释放。

低浓度有机化合物在气-液两相间达到分配平衡时应符合亨利定律。30℃时，An 和 Py 的亨利系数分别为 0.002 48 和 0.000 772，若两者在气-液两相达到分配平衡，它们在 4 号点雨水中的浓度应为 17.8 ng/L 和 87.1 ng/L，但 4 号点雨水中 An 和 Py 的实际浓度分别为 3.33 ng/L 和 36.3 ng/L，表明 PAHs 未能在空气-雨水中达到分配平衡，不能直接用空气中 PAHs 浓度和亨利系数推测降雨中 PAHs 浓度。

雨水中 PAHs 有两部分组成：气态 PAHs 的溶解和颗粒态 PAHs 的释放。前者与 PAHs 溶解度、亨利系数及雨滴在大气中的停留时间等有关，后者与颗粒物尺寸有关。空气中 2 环 PAHs 以气态存在，湿沉降的去除机理为直接溶解，但雨水中 2 环 PAHs 含量较低，由于较高的亨利常数，挥发作用占主导地位。雨水中 3 环 PAHs 相对浓度较高，因为随着环数的增加，溶解度急剧降低，所以，雨水样品中主要为 3 环 PAHs。降尘对 PAHs 的吸附作用大小与 K_{ow} 正相关，所以降尘样品富含高环 PAHs。湿沉降主要去除 3 环 PAHs，而干沉降则富集高环 PAHs。

2. 降雪中 PAHs 的分布特征

降雪是另一重要的湿沉降形式[62]。由于它一般只产生在中高纬度地区，且发生率少于降雨，所以相关研究较少。采集并分析了 5 个功能区降雪样品中的 PAHs。雪水中 PAHs 的浓度高于雨水，为 789～2247 ng/L(表 2-17)。与降尘、雨水中 PAHs 分布相同，交通干线的 $\sum$PAHs 浓度最高，文教区浓度最低。占

∑PAHs浓度比例前 3 位的仍然是 Phen、Fla、Py，平均分别为 27.4%、15.6%、13.0%。

表 2-17 雪水中 PAHs 的浓度(ng/L)

PAHs	1 号点	2 号点	3 号点	4 号点	5 号点
Naph	193	142	209	104	175
Ace	51.8	28.7	29.7	14.9	28.8
Fluo	24.2	14.8	19.0	9.52	10.9
Phen	557	244	469	234	350
An	13.3	7.53	5.73	2.87	2.82
Fla	335	238	222	111	168
Py	349	159	198	99.2	124
BaA	109	69.6	59.1	29.6	45.7
Chry	174	93.5	97.3	48.7	38.5
BbF	155	85.3	96.3	48.2	36.0
BkF	50.2	29.3	32.2	16.1	12.8
BaP	46.4	27.0	29.9	14.9	9.83
DA	11.9	7.02	7.84	3.92	3.99
BP	95.3	55.6	56.5	28.2	24.1
InP	83.1	54.3	46.5	23.2	22.2
∑PAHs · 10^{-3}	2.25	1.25	1.58	0.789	1.05

有研究者认为降雪对空气中气态 PAHs 有较好的清除效果[63-64]，但也有学者认为降雪主要清除颗粒态 PAHs[65]。为此，对比研究了降雪前后空气中气态和颗粒态 PAHs 浓度的变化(表 2-18)。结果表明，降雪主要清除空气中颗粒态 PAHs，清除率为 73.7%，但对气态 PAHs 的清除率较低，只有 12.2%；对 2～6 环 PAHs 的清除率分别为 18.8%、22.1%、42.7%、68.0%、74.9%。雪在下降过程中，对颗粒物有很好的黏附作用，但由于雪是水的固态形式，其对气态有机物吸附能力不强。相关性分析表明，雪中 PAHs 浓度与空气中颗粒态 PAHs 浓度有很好的相关性($R=0.765$，$p<0.01$)，而与气态 PAHs 无明显相关性($R=0.399$，$p>0.05$)，进一步说明雪中 PAHs 主要来自空气颗粒态 PAHs 的释放，即降雪可较好地清除颗粒态 PAHs，而对气态 PAHs 的清除效果不大。

表 2-18　降雪前后空气中 PAHs 的浓度(ng/m^3)

PAHs	降雪前		降雪后	
	颗粒态 PAHs	气态 PAHs	颗粒态 PAHs	气态 PAHs
Naph	0.997	2.83E3	nd	2.46E3
Ace	3.53	392	1.15	333
Fluo	4.59	103	1.12	93.3
Phen	81.0	688	27.6	640
An	30.5	31.3	9.32	26.8
Fla	21.5	52.0	5.68	46.6
Py	16.4	19.0	3.56	15.8
BaA	10.8	20.1	2.83	17.0
Chry	6.95	3.71	1.05	3.58
BbF	8.33	1.04	1.41	1.11
BkF	7.96	0.630	1.74	0.601
BaP	10.7	2.99	1.82	2.99
DA	8.01	0.459	0.833	0.479
BP	8.43	1.31	0.904	1.27
InP	7.75	0.650	0.814	0.584
∑PAHs	227	4.15E3	59.8	3.64E3

2.4.3 大气 PAHs 干湿沉降通量

以杭州市为研究区域，探讨了大气 PAHs 的干湿沉降通量。杭州市区面积 683 km^2(未包括萧山、余杭两区)，其中道路面积 15.72%，居住用地 23.54%，公共设施用地 12.91%，其他用地 47.83%。杭州市年均降雨量 1456 mm，年均降尘量为 1.07×10^5 kg/km^2(数据由杭州市环境监测中心站提供)。PAHs 干、湿沉降通量可由如下公式估算：

$$F=(C_{干}\times D_{干}+C_{湿}\times D_{湿})\times S \tag{2-3}$$

$$C_{干}=(C_{1干}+C_{3干})/2\times15.72\%+C_{2干}\times23.54\%+C_{4干}\times12.91\%+C_{5干}\times47.83\% \tag{2-4}$$

$$C_{湿}=(C_{1湿}+C_{3湿})/2\times15.72\%+C_{2湿}\times23.54\%+C_{4湿}\times12.91\%+C_{5湿}\times47.83\% \tag{2-5}$$

式中，F 是杭州市区 15 种 PAHs 干、湿沉降通量；$C_{干}$ 是降尘中∑PAHs 的各功能区加权平均浓度；$D_{干}$ 是年均降尘量；$C_{湿}$是湿沉降中 PAHs 的加权平均浓度。由于杭州地处亚热带，降雨是湿沉降的主要形式，所以用降雨中 PAHs 的加权平均

浓度作为 $C_{湿}$ 值。$D_{湿}$ 是年均降雨量，S 是杭州市区面积，$C_{1干}$～$C_{5干}$ 分别是 1～5 号采样点降尘中 PAHs 平均浓度；$C_{1湿}$～$C_{5湿}$ 分别是 1～5 号采样点雨水中 PAHs 浓度。估算得到杭州市区 PAHs 干沉降通量为 233 kg/a，湿沉降通量为 462 kg/a，干、湿沉降总通量为 695 kg/a。

参考文献

[1] Tao S, Wang W T, Liu W X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface soils from the Qinghai-Tibetan plateau. J Environ Monitor, 2011, 13: 175-181

[2] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. Environ Pollut, 2007, 147: 303-310

[3] Bortey-Sam N, Ikenaka Y, Nakayama S M M, et al. Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana. Sci Total Environ, 2014, 496: 471-478

[4] Xiao R, Bai J H, Wang J J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wetland soils under different land uses in a coastal estuary: Toxic levels, sources and relationships with soil organic matter and water-stable aggregates. Chemosphere, 2014, 110: 8-16

[5] Wolska L, Mechlinska A, Rogowska J, Namiesnik J. Sources and fate of PAHs and PCBs in the marine environment. Crit Rev Env Sci Technol, 2012, 42: 1172-1189

[6] Desalme D, Binet P, Chiapusio G. Challenges in tracing the fate and effects of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in vascular plants. Environ Sci Technol, 2013, 47: 3967-3981

[7] Ali U, Syed J H, Malik R N, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review. Sci Total Environ, 2014, 705-717

[8] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. Sci Total Environ, 2008, 389: 209-224

[9] Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, Chen Y Y. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. J Hazard Mater, 2006, 137: 68-75

[10] Zhou R B, Zhu L Z, Chen Y Y. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China. Environ Monitor Assess, 2008, 136: 277-287

[11] Sun C, Dong Y, Xu S, et al. Trace analysis of dissolved polychlorinated organic compounds in the water of the Yangtse River (Nanjing, China). Environ Pollut, 2002, 17: 9-14

[12] Zhang Z, Hong H, Zhou J, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Mingjiang River Estuary, Southeast China. Chemosphere, 2003, 52: 1423-1430

[13] Zhang Z, Huang J, Yu G. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. Environ Pollut, 2004, 130: 249-261

[14] Zhou S S, Yang H Y, Zhang A P, et al. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: Implication of transport, sources and trends. Chemosphere, 2014, 114: 26-34

[15] Doong R, Peng C, Sun Y, Liao P. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan. Mar Pollut Bull, 2002, 45: 246-253

[16] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlo-

rocyclohexanes in the environment. Environ Sci Technol, 1999, 33: 4373-4378
[17] Bopp R F, Simpson H J, Trier R M, Kostyk N. Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River and Estuary, New York. Environ Sci Technol, 1982, 16: 666-676
[18] Doong R, Sun Y, Liao P, et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan. Chemosphere, 2002, 48: 237-246
[19] Zhu L Z, Chen Y Y, Zhou R B. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. J Hazard Mater, 2007, 141: 148-155
[20] Zhu L Z, Chen Y Y, Zhou R B. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China. J Hazard Mater, 2008, 150: 308-316
[21] Liu D, Xu Y, Li J, et al. Organochlorinated compounds in the air at NAEO, an eastern background site in China: Long-range atmospheric transport versus local sources. Aerosol Air Qual Res, 2014, 14: 1258-1268
[22] Hites R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. B Environ Contam Tox, 1992, 48: 259-264
[23] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. Water Res, 2004, 38: 3558-3568
[24] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. Mar Pollut Bull, 2004, 48: 1102-1115
[25] Yim U H, Hong S H, Shim W J, et al. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. Mar Pollut Bull, 2005, 50: 319-326
[26] Yunker M B, Snoedon L R, Macdoland R W, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1310-1320
[27] 曹国良，张小曳，郑方成，王亚强. 中国大陆秸秆露天焚烧的量的估算. 资源科学，2006，28：9-13
[28] Tissari J, Hytönen K, Lyyränen J, Jokiniemi J. A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion. Atmos Environ, 2007, 41: 8330-8344
[29] Mastral A M, Callen M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3051-3057
[30] Fängmark I, Bavel B V, Marklund S, et al. Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1602-1610
[31] Wei S Y, Shen G F, Zhang Y Y, et al. Field measurement on the emissions of PM, OC, EC and PAHs from indoor crop straw burning in rural China. Environ Pollut, 2014, 184: 18-24
[32] Lu H, Zhu L Z, Zhu N. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters. Atmos Environ, 2007, 43: 978-983
[33] You X F, Gorokhovski M A, Chinnayya A, et al. Experimental study and global model of PAH formation from coal combustion. J Energy Inst, 2007, 80: 12-21
[34] Gulyurtlu I, Karunaratne D G G P, Cabrita I. The study of the effect of operating parameters on the PAH formation during the combustion of coconut shell in a fluidised bed. Fuel, 2003, 82: 215-223

[35] McGrath T, Sharma R, Hajaligol M. An experimental investigation into the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH)from pyrolysis of biomass materials. Fuel, 2001, 80: 1787-1797
[36] Wheatley L, Levendes Y A, Vouros P. Exploratory study on the combustion and PAH emissions of selected municipal waste plastics. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2885-2895
[37] Korenaga T, Liu X X, Huang Z Y. The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning. Chemosphere-Global Change Science, 2001, 3: 117-122
[38] Mcdow S R, Vartiainen M, Sun Q, et al. Combustion aerosol water content and its effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. Atmos Environ, 1995, 29: 791-797
[39] Bonczyk P A. The influence of alkaline-earth additives on soot and hydroxyl radicals in diffusion flames. Combust Flame, 1987, 67: 179-184
[40] You J H, Chiang P C, Chang K T, Chang S C. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)and mutagenicity of soot particulates in air emissions from two-stage incineration of polystyrene. J Hazard Mater, 1994, 36: 1-17
[41] Olsson M. Wheat straw and peat for fuel pellets-organic compounds from combustion. Biomass Bioenerg, 2006, 30: 555-564
[42] Tobiszewski M, Namiesnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environ Pollut, 2012, 162: 110-119
[43] Tsibart A S, Gennadiev A N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review). Eurasian Soil Sci, 2013, 46: 728-741
[44] Feng J L, Li X Y, Guo W, et al. Potential source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River, China. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 11447-11456
[45] Shen H Z, Tao S, Liu J F, et al. Global lung cancer risk from PAH exposure highly depends on emission sources and individual susceptibility. Sci Report, 2014, 4: 6561(1-8)
[46] Scheff P A, Wadden R A, Allen R J. Development and validation of chemical element mass balance for Chicago. Environ Sci Technol, 1984, 18: 923-931
[47] 朱利中，王静，杜烨，许青青. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究. 环境科学，2003，24: 26-29
[48] 朱利中，王静，沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价. 环境科学，2003，24: 717-720
[49] Yang H H, Lee W J, Chen S J, Lai S O. PAH Emission from various industrial stacks. J Hazard Mater, 1998, 60: 159-174
[50] 朱先磊，王玉秋，刘维立，朱坦. 焦化厂多环芳烃成分谱图特征的研究. 中国环境科学，2001，21(3): 266-269
[51] Zhang K, Liang B, Wang J Z, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: An assessment of regional input sources. Environ Pollut, 2012, 167: 78-84
[52] Hippelein M, Mclachlan M S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. Part I: Method development and influence of physical-chemical properties. Environ Sci Technol, 1998, 32: 310-316
[53] Hart K M, Tremp J, Molnar E. The occurrence and the fate of organic pollutants in the atmosphere. Water Air Soil Pollut, 1993, 68: 91-112
[54] 王静，朱利中. 交通干线空气中多环芳烃的干、湿沉降. 中国环境科学，2005，25: 471-474

[55] Manoli E, Samara C, Konstantinou I, Albanis T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. Chemosphere, 2000, 41: 1845-1855

[56] Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Garban B. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. Atmos Environ, 2002, 36: 2891-2900

[57] Kiss G, Varga-Puchony Z, Tolnai B, et al. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. Environ Pollut, 2001, 114: 55-61

[58] Ligocki M P, Leuenberger C, Pankow J F. Trace organic compounds in rain. Ⅱ. Gas scavenging of neutral organic compounds. Atmos Environ, 1985, 19: 1609-1617

[59] Ligocki M P, Leuenberger C, Pankow J F. Trace organic compounds in rain. Ⅲ. Particle scavenging of neutral organic compounds. Atmos Environ, 1985, 19: 1619-1626

[60] Lopez-Garcia P, Gelado-Caballero M D, Santana-Castellano D, et al. A three-year time-series of dust deposition flux measurements in Gran Canaria, Spain: A comparison of wet and dry surface deposition samplers. Atmos Environ, 2013, 79: 689-694

[61] Poster D L, Baker J E. Influence of sub-micron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain. Environ Sci Technol, 1996, 30: 349-354

[62] Bjorklund K, Stromvall A M, Malmqvist P A. Screening of organic contaminants in urban snow. Water Sci Technol, 2011, 64: 206-213

[63] Wania F, Mackay D, Hoff J T. The importance of snow scavenging of PCB and PAH vapors. Environ Sci Technol, 1999, 33: 195-197

[64] Na G S, Liu C Y, Wang Z, et al. Distribution and characteristic of PAHs in snow of Fildes Peninsula. J Environ Sci-China, 2011, 23: 1445-1451

[65] Franz T P, Eisenreich S J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1771-1778

第3章　有机污染物在土壤微界面的吸附行为及机理

随着现代工农业生产尤其是化学工业的快速发展，通过废水、废气、废渣等途径排放的各种有机化合物大量进入土壤、大气、地表水和地下水等环境中。有机污染物一旦进入环境，可在环境介质内部或不同环境介质之间通过吸附、挥发、扩散等途径迁移转化并持久存在，从而造成土壤等环境介质的污染[1-3]。土壤是各类污染物的天然储库，是污染物生物化学循环的关键介质[4]。近几十年来，重金属、持久性有机污染物的累积储存已造成局部地区土壤污染严重，威胁农产品安全和人体健康。土壤污染具有长期性、隐蔽性、滞后性、复杂性、危害性以及治理难、治理成本高和治理周期长等特点。同时，土壤组成结构复杂、污染物种类繁多，研究难度大、难以有效防治。因此，土壤污染控制和修复是当今国际环境科学与工程领域急待解决的重要问题[5]。

土壤是一个以固相为主的不均质多相体系。与污染物环境化学行为关系密切的土壤组分主要是矿物质、有机质和微生物。由于土壤环境介质的非均一性，导致土壤中有机污染物的物理化学行为变得十分复杂[6]。土壤有机污染物主要分布在固相颗粒、液相及气相等介质，有机污染物可被土壤无机、有机颗粒表面吸附，或被土壤有机质吸收、溶解在土壤溶液中，也可挥发至土壤空气中。有机污染物在土壤多介质的分布行为是一个动态过程，受一系列物理化学和生物过程的影响，包括土-水界面的吸附-脱附过程、水-气界面的挥发-溶解过程、植物根从土壤溶液中的吸收过程、微生物吸收降解过程等。土壤系统中各界面过程并非相对独立，某一个界面过程可被另一个界面过程所影响。例如，植物或微生物一般只能直接吸收溶解在土壤溶液中的有机污染物[3]，土壤颗粒对有机污染物的吸附会减少其土壤溶液中的浓度，导致植物根系从土壤溶液中吸收有机污染物的能力降低。有机污染物在土壤多介质间发生的物理、化学和生物化学过程中，吸附-脱附行为决定其生物有效性，影响其生物地球化学过程，在有机污染物迁移转化及归宿中起到至关重要的作用[4]。了解其在土壤上的吸附-脱附行为，有助于科学评估环境中有机污染物的迁移转化、分布、传输、归宿、生物可利用性和环境风险等，为调控有机污染物的吸附-脱附行为、实现土壤有机污染缓解与修复提供理论基础[7]。例如，通过加入表面活性剂增强土壤对有机污染物的吸附，将有机污染物吸附固定在土壤中，从而降低土壤溶液中有机污染物的浓度，减少植物根系吸收，以期在污染土壤上生产安全农产品[8,9]；也可以通过加入洗脱剂增强土壤有机污染物的脱附，增加土壤溶液中有机污染物的浓度，使有机污染物能快速地通过物理、化学和生物方法去除，

从而实现有机污染土壤修复的目的[5,10]。因此,土壤吸附有机污染物的行为及机理曾是土壤和环境科学界关注的热点之一。

有机质和黏土是土壤最重要的活性成分。土壤中黏土矿物可作为骨架,起核心作用,有机质和黏土氧化物呈絮团状与矿物表面接触,包围在黏土微粒表层,占据黏土矿物表面的一部分吸附位,并在微粒之间起黏结架桥作用。土壤有机质(soil organic matter,SOM)主要是动植物残体代谢后的中间产物和最终产物[11],具有很强的表面活性,含有大量的极性含氧基团,包括羧基、酚羟基及羟基等。碳、氢和氧三元素通常占有机质总质量的90%以上,也含少量的氮、硫和磷元素[3-4]。人们发现有机质是土壤吸附疏水性有机化合物的最主要成分[12-15]。某些特定环境条件下,非离子有机化合物也可被强烈吸附在土壤黏土上。例如,Haderlein等[16-17]发现极性硝基化合物在弱水合性阳离子(K^+、Cs^+和NH_4^+等)饱和的高岭土、伊利石、蒙脱土等上有很强的吸附,主要因为弱水合性阳离子可使这些黏土的硅氧烷表面(电子供体)从水分子的包裹中暴露出来,并与硝基化合物(电子受体)形成供-受电子体。但当这些黏土被强水合性阳离子如Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}和Al^{3+}饱和时,由于硅氧烷表面被水分子包裹,对硝基化合物的吸附基本可以忽略[16-17]。

除土壤有机质和黏土矿物,土壤中通常存在少量生物质不完全燃烧产生的黑炭(black carbon),包括烟灰、炭黑、木炭、焦炭等[18]。特别当生物质被不完全燃烧生产生物炭并作为土壤改良剂施加到土壤中时,土壤中黑炭的量显著增加[19]。黑炭在沉积物和土壤中的平均含量约占总有机碳含量的9%和4%[18],最高含量可达总有机碳含量的30%~45%[20]。黑炭具有较大的比表面积和空隙,对有机污染物会产生强烈的非线性吸附,是导致有机污染物非线性吸附的重要原因[18,21,22]。此外,随着纳米材料的广泛应用,各种人工合成的纳米颗粒会进入土壤环境。由于纳米颗粒表面积大和表面活性强,对有机污染物会产生强的吸附作用,从而影响其迁移转化行为和生物有效性[23-24]。环境中还广泛存在各种类型的表面活性剂,会影响共存有机污染物的环境化学行为和生物有效性[5,25-28]。利用表面活性剂调控有机污染物在土壤上的吸附-脱附行为及生物有效性,可实现土壤和地下水有机污染缓解与修复的目的[5,10]。

因此,本章将介绍黏土矿物、有机质、生物炭、纳米颗粒等土壤组分对有机污染物的吸附行为及构效关系、共存表面活性剂对有机污染物土壤微界面吸附行为的影响以及预测模型,试图为调控有机污染物的多介质界面行为及生物有效性奠定理论基础,为缓解和增效修复土壤及地下水有机污染提供技术方法。

3.1 黏土矿物硅氧烷表面对有机污染物的吸附机理

黏土矿物是土壤的重要组成部分。黏土矿物表面的吸附作用对有机污染物在

土壤中迁移转化具有重要影响。为此，探讨了有机污染物在黏土层间硅氧烷表面(纳米吸附位点)上的吸附特征及机制[29,30]。采用三甲基铵(TMA^+)改性不同层间电荷的膨润土，使层间暴露出不同面积的硅氧烷表面。采用 X 射线衍射仪(XRD)、N_2 吸附-脱附曲线(N_2-BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及热分析等手段表征了 TMA-膨润土的结构特征。选用 6 种分子尺寸相似的芳香类(苯酚、苯胺、甲苯)和脂肪类化合物(环己酮、环己醇、正己醇)作为探针分子，考察 TMA-膨润土层间硅氧烷表面对水中有机污染物的吸附特征及机理。采用 XRD 和 FTIR 手段研究了 TMA-膨润土吸附有机污染物前后的结构变化。此外，考察了溶剂极性对 TMA-膨润土吸附有机污染物的影响及 TMA-膨润土在不同极性溶剂(正己烷、二氯甲烷、甲醇、水)中的结构特征，以期探讨膨润土内、外硅氧烷表面不同的结构特性和吸附性能。

3.1.1 黏土层间硅氧烷表面的结构特征

锂基膨润土和 TMA-膨润土的结构特征参数见表 3-1。结果表明，65TMA 和 108TMA 的有机碳含量(f_{oc})分别为 2.97%和 4.97%，将其折算成 TMA^+ 的吸附量后，65TMA 和 108TMA 的 CEC 饱和率均接近 100%，基本完全置换了 Li^+。

表 3-1 锂基膨润土和 TMA-膨润土的(干态)结构特征

结构表征参数	65Li-Bent	108Li-Bent	65TMA	108TMA
有机碳含量(f_{oc})/%	—[a]	—[a]	2.97	4.97
CEC 饱和率[b]/%	0	0	99	102
底面间距(d_{001})/nm	1.23	1.25	1.39	1.41
总比表面积/(m^2/g)	63.8	53.9	199	138
外比表面/(m^2/g)	44.4	41.3	53.9	59.6
内比表面/(m^2/g)	19.4	12.6	145	78.8
单位电荷所占内比表面积[c]/(nm^2/charge)	0.052	0.020	0.389	0.126
理论内比表面积[d]/(m^2/g)	—	—	328	374
最大失水峰的温度[e]/℃	63.7(131)	52.6(135)	60.6	62.8
总失水量[e]/%	9.05	15.38	6.29	8.12

a. 65Li-Bent 和 108Li-Bent 的有机碳含量小于 0.04%。

b. CEC 饱和率的计算：TMA^+ 的吸附量(由 f_{oc}换算)除以相应膨润土的 CEC 值。

c. 单位电荷所占内比表面积＝内比表面积/ (CEC×N_A)，其中 CEC 为阳离子交换容量；N_A 为阿伏伽德罗常数，6.022×10^{23}。

d. 理论内比表面积＝测定的内比表面积＋TMA^+ 所占的面积，理论内比表面积为层间单侧表面积。

e. 最大失水峰的温度和总失水量由图 3-1 中各样品的失重曲线得出

采用 XRD 研究了有机膨润土的结构特征。通过衍射峰对应的 2θ 值可以计算

有机膨润土底面间距(d_{001});结合有机阳离子的空间尺寸,可以推断有机阳离子在膨润土层间大致的排列模式。表 3-1 给出了 Li-膨润土和 TMA-膨润土的 d_{001} 值。TMA-膨润土的 d_{001} 值(约为 1.40 nm)大于锂基膨润土(约为 1.24 nm),说明 TMA^+ 已进入膨润土的片层之间,并由此引起膨润土片层的膨胀。图 3-1 为 65TMA 和 108TMA 干态和湿态时的 XRD 图($2\theta=0.5°\sim30°$)。干态时,65TMA 和 108TMA 只在 $2\theta\approx5°$ 出现较强的衍射峰,相应的 d_{001} 值分别为 1.39 nm 和 1.41 nm,为膨润土片层的底面间距。由底面间距(d_{001})减去膨润土硅酸盐结构的厚度(0.96 nm)即为膨润土的层间距。从 65TMA 和 108TMA 干态时的 d_{001} 值,可计算出两者的层间距分别为 0.43 nm 和 0.45 nm。而从 TMA^+ 的分子尺寸图可知,65TMA 和 108TMA 的层间距均略小于单个 TMA^+ 的分子尺寸,这意味着 TMA^+ 在膨润土层间以单层形式排列,而且 TMA^+ 的外端原子可能已部分嵌入到了膨润土片层内部(即硅氧烷表面的六元氧环空穴)。

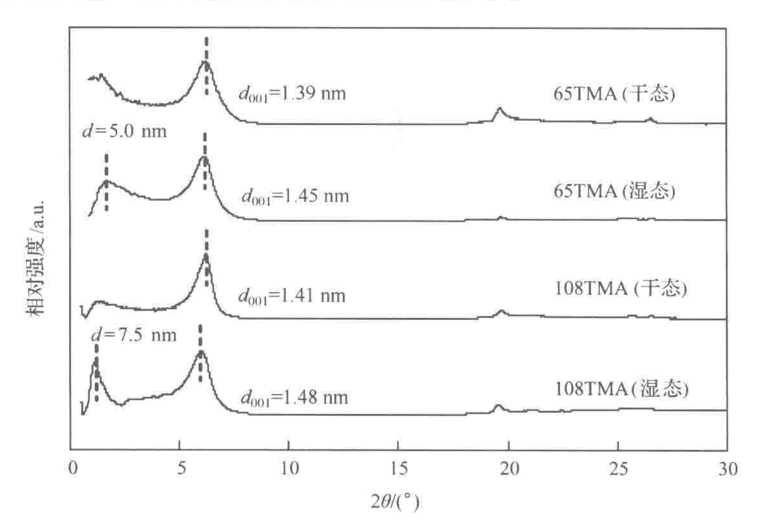


图 3-1　65TMA 和 108TMA 干态和湿态时的 XRD 图

XRD 谱图中,高角度区域($2\theta=3°\sim5°$)的衍射峰对应膨润土片晶结构中片层的底面间距,低角度区域($2\theta<2°$)衍射峰对应由膨润土片层聚集而成的颗粒尺寸。膨润土颗粒往往由多个堆积的膨润土片层无序聚集而成,其尺寸大小反映膨润土片层聚集程度的高低。水中膨润土颗粒态结构越少,片层的有序度越高,越趋向于准晶态(quasi-crystal)。图 3-2 为膨润土片晶结构和颗粒结构示意图。研究表明,当膨润土以片晶状态存在时,层间通道是畅通的;而当片层聚集成颗粒,许多层间通道被杂乱的片层堵塞。如图 3-1 所示,湿态 65TMA 和 108TMA 的 XRD 曲线出现了两个衍射峰。在 $2\theta\approx5°$处,基本保持干态时较强的衍射峰,且略有增大,分别为 1.45 nm 和 1.48 nm,说明这两种膨润土底面间距在吸水后增大,即片

层有膨胀。此外，65TMA 和 108TMA 在低角度区域（$2\theta < 2°$）出现了衍射峰，相应的 d_{001} 值分别为 5.0 nm 和 7.5 nm。说明水相中 65TMA 的颗粒尺寸小于 108TMA，即 108TMA 在水中具有更高的聚集状态。由此表明，降低膨润土层间电荷有利于抑制膨润土片层聚集成颗粒，即促进膨润土颗粒解聚。

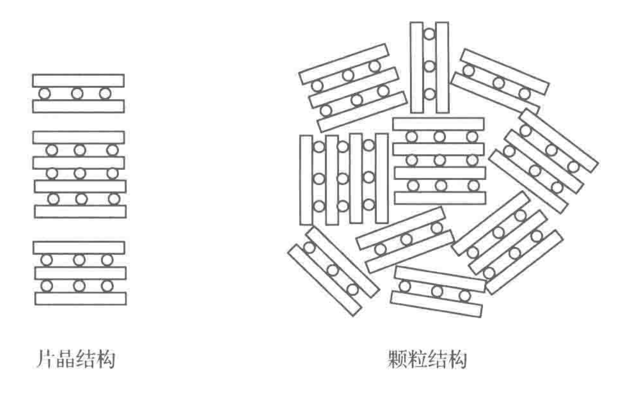


图 3-2　水中膨润土片晶结构和颗粒结构示意图

图 3-3 给出了锂基膨润土和 TMA-膨润土在 800～2000 cm^{-1} 范围内的傅里叶变换红外光谱（FTIR）谱图。在 FTIR 图中，1030～1055 cm^{-1} 区间的振动峰归属于膨润土片层的硅氧（Si—O）伸缩振动峰。结果表明，经过减电荷，膨润土的硅氧伸缩振动峰均向高波数方向移动，振动频率增大，硅氧（Si—O）键能增大。由于在膨润土层间，带正电荷的 Li^+ 与硅氧烷表面上带负电的氧原子之间通过静电作用互相吸引，这种静电作用削弱硅氧（Si—O）键的键能。而减电荷处理后，由于层间部分 Li^+ 迁移进入硅酸盐片层内部，层间电荷减少，Li^+ 与硅氧烷表面氧原子之间的静电作用减弱，从而导致硅氧（Si—O）键能相比减电荷之前有所增强，振动峰的波数移向高频。TMA-膨润土在 1485～1486 cm^{-1} 区间出现较强的振动峰，该峰为 TMA^+ 端甲基（CH_3）C—H 的对称弯曲振动峰 ν_{as}（CH_3—N），说明 TMA^+ 已插入到膨润土的层间。比较 TMACl 的谱图，TMA^+ 的 C—H 对称弯曲振动从 1490 cm^{-1} 红移至约 1485 cm^{-1} 处，表明 TMA^+ 与膨润土硅氧烷表面之间也存在相互作用。

图 3-4 为锂基膨润土和 TMA-膨润土的 N_2 吸附-脱附曲线；膨润土的总比表面积和内、外表面积分别由多点 BET 法和 t 方法计算，结果见表 3-1。四种膨润土都带有明显的 B 形回环，这表明膨润土孔型为片层状结构。表 3-1 可见，经过 TMA^+ 取代 Li^+ 后，膨润土比表面积增大主要由内比表面积增大所致，这是由于膨润土层间阳离子水合能力不同导致：锂基膨润土层间被水合-Li^+ 堵塞，氮气分子很难进入；而 TMA-膨润土，由于 TMA^+ 具有强疏水性，导致层间脱水及通道被疏通，从而使得氮气分子可以进入。此外，减电荷处理 65TMA-膨润土内比表面积

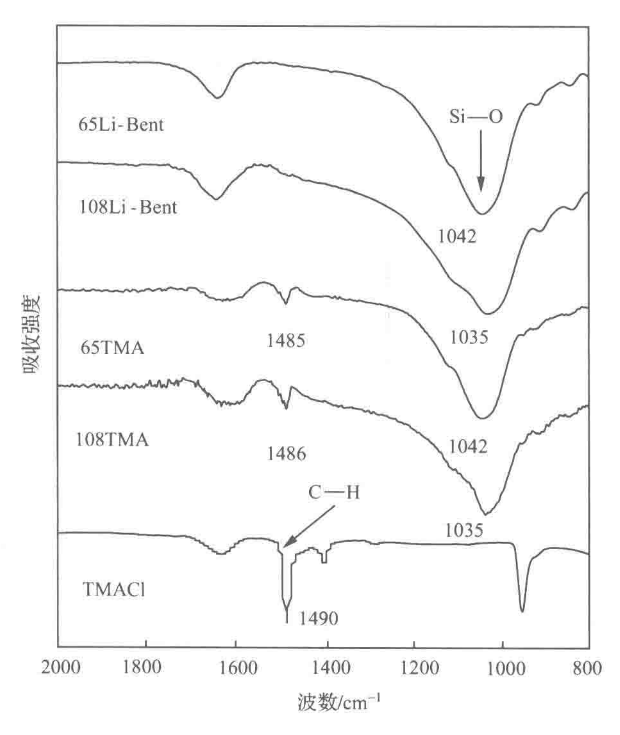


图 3-3 锂基膨润土和 TMA-膨润土的 FTIR 谱图

(145 m^2/g)比未减电荷处理的 108TMA-膨润土(78.8 m^2/g)增大 1 倍。

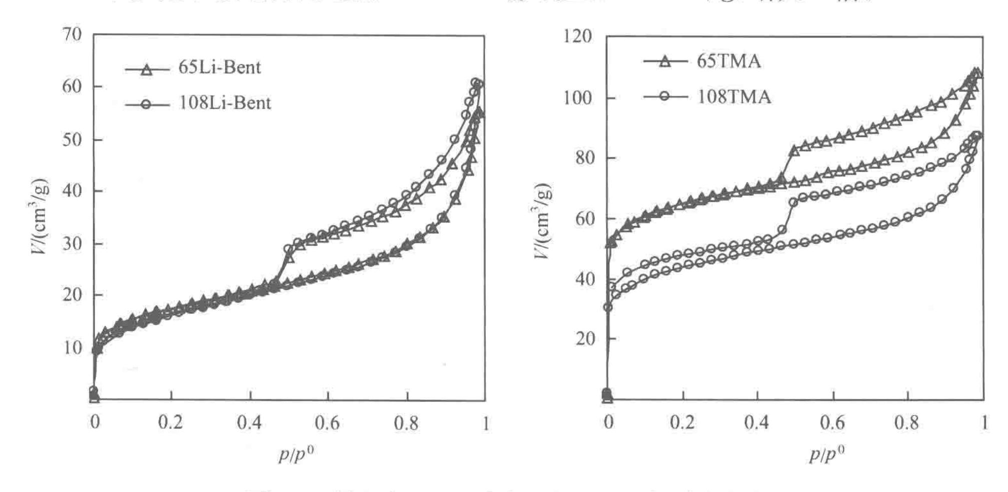
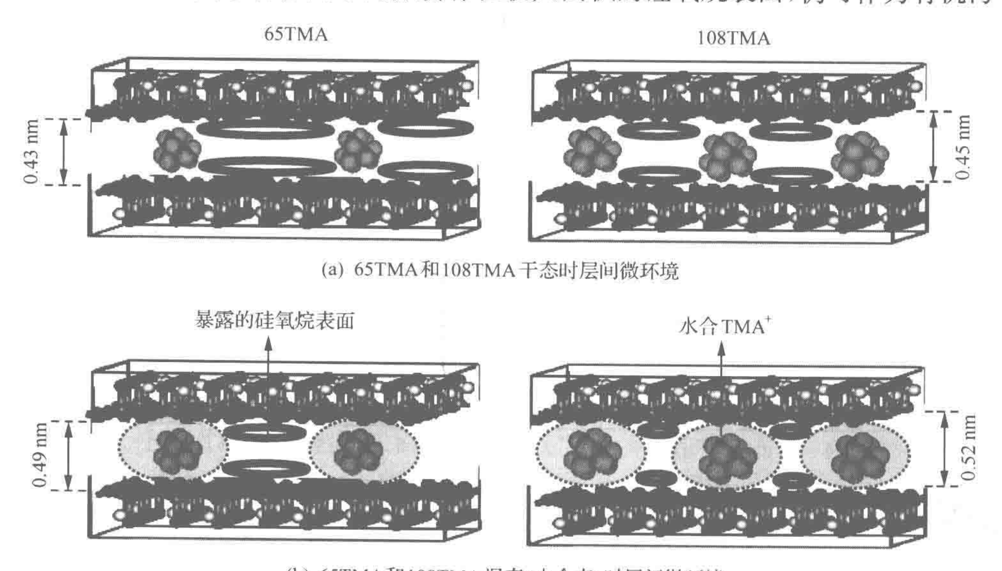


图 3-4 锂土和 TMA-膨润土的 N_2 吸附-脱附曲线

由于膨润土层间电荷是分散分布的,且 TMA^+ 在 TMA-膨润土层间呈单层排列,吸附质分子可获得的内比表面存在于膨润土层间 TMA^+ 间的空隙,也是分散

分布的。因此，单位电荷所占的内比表面积能更准确衡量层间内比表面的可获得性。根据膨润土的阳离子交换容量、晶胞参数和实际测得的内比表面积可计算膨润土层间单位电荷所占的内比表面积，依次分别为 65TMA(0.389 nm^2/charge)>108TMA(0.126 nm^2/charge)≫65Li-Bent(0.052 nm^2/charge)>108Li-Bent(0.020 nm^2/charge)。可见，经过减电荷处理和 TMA^+ 改性后，膨润土层间可获得的单位电荷所占内比表面积增大，而且 65TMA-膨润土的单位电荷所占内比表面积约是 108TMA-膨润土的 3 倍。108TMA 的 N_2 吸附-脱附曲线的 B 形回环不闭合，表明 N_2 分子吸附在某些微孔区域无法脱附出来，这与其单位电荷所占内比表面积很小相符。

根据上述表征结果，可较为准确地推测 TMA-膨润土干态和湿态时的层间硅氧烷微环境(图 3-5 所示)：在干态时，TMA^+ 在膨润土层间起柱撑作用，同时层间暴露出大量的硅氧烷表面，即分散的纳米吸附位点；在湿态时，TMA^+ 的水合作用导致膨润土层间暴露的硅氧烷表面大大减少。对 108TMA 来说，由于其干态时暴露的硅氧烷表面积只有 65TMA 的二分之一，TMA^+ 的水合作用进一步导致其暴露的硅氧烷表面减至极小，使得其膨润土层间的吸附位点无法为吸附质获得，从而增强其层间的位阻效应。水合效应对硅氧烷表面积较大的 65TMA 影响相对较小，尤其是单位电荷所占的硅氧烷表面积受 TMA^+ 水合作用的影响后，仍然可大于有机分子的截面积。虽然 TMA^+ 的水合作用也减少了 65TMA 层间暴露的硅氧烷表面积，在其水合阳离子间隙仍存在较大面积的硅氧烷表面，仍可作为有机污



(a) 65TMA和108TMA干态时层间微环境

(b) 65TMA和108TMA湿态(水合态)时层间微环境

图 3-5　TMA-膨润土干态和湿态时层间微环境

染物的潜在吸附位点。综上所述，膨润土层间可获得的硅氧烷吸附表面可通过减电荷和 TMA^+ 交换处理暴露出来，从而降低膨润土层间对吸附质的空间位阻效应，增强对水中有机污染物的吸附。

3.1.2 硅氧烷表面吸附特征及机理

锂基膨润土和TMA-膨润土对水中苯胺和苯酚的吸附如图3-6所示。经过减电荷处理后，锂基膨润土的吸附性能略有增强。经 TMA^+ 改性，108Li-Bent 的吸附能力变化不大，但 65Li-Bent 的吸附性能大大增强。TMA-膨润土吸附性能与 TMA^+ 的上载量成负相关，说明层间有效吸附位点不是 TMA^+，而是 TMA^+ 间隙暴露出来的硅氧烷表面。

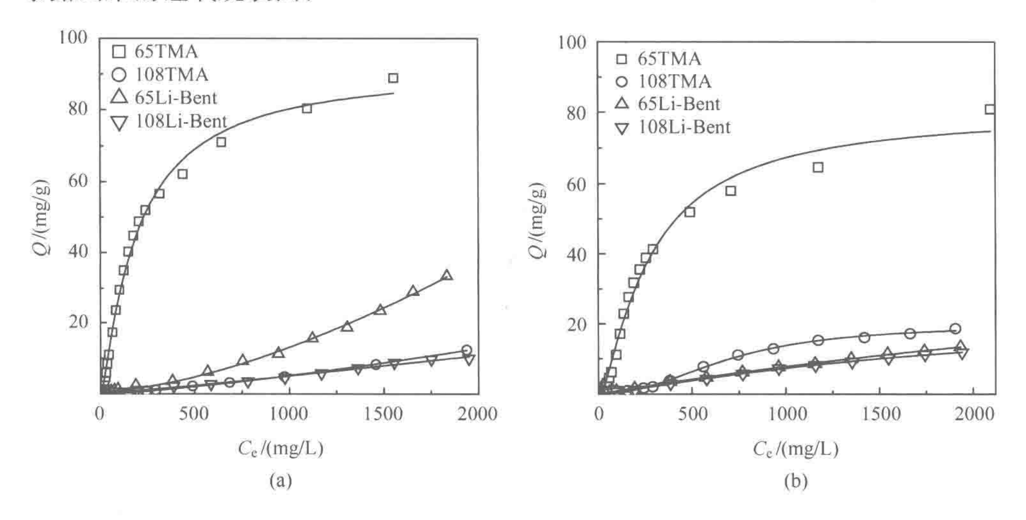


图3-6 苯胺(a)和苯酚(b)在锂基膨润土和TMA-膨润土上的等温吸附曲线

甲苯、苯胺和苯酚在65TMA和108TMA上的吸附如图3-7所示。表3-2列出了各类有机污染物分子（包括芳香类化合物和脂肪类化合物）按平躺的方式排列，在65TMA和108TMA的内、外硅氧烷表面上单层覆盖时的最大吸附量，甲苯、苯胺、苯酚在108TMA上的吸附比在65TMA上要小。从表3-1可知，干态时108TMA层间暴露的硅氧烷表面为0.126 nm^2/charge，该数值小于芳香类化合物分子的截面积，因此，该有机膨润土层间难以容纳芳香类化合物分子。当108TMA膨润土处在水中时，层间水合态的 TMA^+ 将占据更多的硅氧烷表面，进一步减少暴露的硅氧烷表面积，从而大大抑制了有机污染物在硅氧烷表面上的吸附。对65TMA来说，其干态时层间暴露的硅氧烷表面为0.389 nm^2/charge，该数值大于各类芳香类化合物分子的侧面面积，芳香类化合物分子可以倾斜排列的方式吸附在65TMA层内。同时，由于层间电荷分布的不均匀性，多个 TMA^+ 聚集，使得分散的硅氧烷表面可连成一片，从而允许芳香类化合物分子容纳在层间甚至

以平躺的方式(苯环平行硅氧烷表面)在 65TMA 层间排列。对水中有机化合物的吸附,膨润土外表面受到水的覆盖,其吸附贡献率一般不予考虑,即 $Q_{外}$ 可以忽略。由表 3-2 可知,甲苯、苯胺和苯酚在 65TMA 的 $Q_{内}$ 值仅与其在 108TMA 的 $Q_{内}$ 值

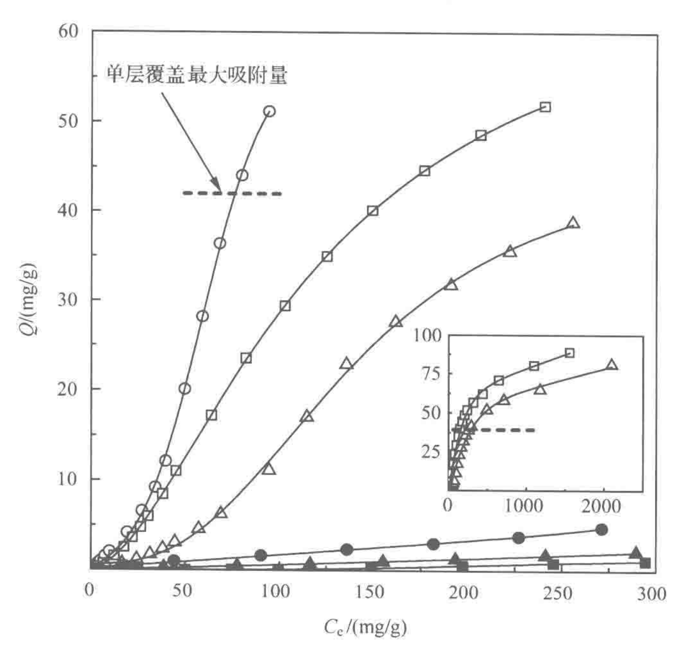


图 3-7 甲苯(○, ●)、苯胺(□, ■)、苯酚(△, ▲)在 65TMA(空心点)和 108TMA(实心点)上的等温吸附曲线

表 3-2 吸附质在 65TMA 和 108TMA 内、外硅氧烷表面上的单层覆盖吸附量

吸附质	分子平面面积/nm^2	65TMA		108TMA	
		$Q_{外}$/(mg/g)	$Q_{内}$/(mg/g)	$Q_{外}$/(mg/g)	$Q_{内}$/(mg/g)
甲苯	0.563	14.63	39.36	16.18	21.39
苯胺	0.536	15.53	41.78	17.17	22.70
苯酚	0.536	15.70	42.23	17.36	22.95
环己酮	0.523	16.78	45.15	18.56	24.54
环己醇	0.536	16.70	44.92	18.46	24.41
正己醇	0.529	17.26	46.43	19.08	25.23

注:最大吸附量的具体计算方法为:$Q(\text{mg/g})=\frac{SA_{sorbent}(\text{m}^2/\text{g})\times M_W(\text{g/mol})}{SA_{solute}(\text{nm}^2)\times N_A}$,其中 $SA_{sorbent}$ 是指吸附剂的内表面积或外表面积,在这里考虑硅氧烷表面的最大可利用率,即将硅氧烷表面看作一个整体,不考虑分散的单个硅氧烷表面面积小于污染物分子尺寸的情况,并以干态时实测的表面积数值进行计算。65TMA 和 108TMA 的内、外表面积见表 3-1,单位为 m^2/g。SA_{solute} 是指吸附质分子的平面面积,单位为 nm^2。M_W 为分子摩尔质量,单位为 g/mol;N_A 为阿伏伽德罗常数,6.022×10^{23}。表中的 $Q_{内}$ 和 $Q_{外}$ 分别指内、外硅氧烷表面的最大吸附量

相差1倍，但图3-7中两者的差别却在10倍以上。因此，仅从膨润土层间位阻效应的角度很难解释这一现象。

分子尺寸相似的芳香类化合物(甲苯、苯胺、苯酚)和脂肪类化合物(环己酮、环己醇、正己醇)在65TMA上等温吸附曲线如图3-8所示。芳香类化合物的等温吸附曲线在低浓度区呈S形(图3-8)，而在高浓度区呈Freundlich类型(见图3-7)。芳香类化合物吸附强度随着吸附质浓度的增大而增强，在高浓度区吸附量已超过表3-2中吸附质单层覆盖的最大吸附量(约为40 mg/g)。而脂肪类化合物的等温吸附曲线呈Langmuir类型，在高浓度区达到饱和，未超过吸附质单层覆盖时的最大吸附量。在高浓度区可观察到芳香类化合物在65TMA上的吸附强于脂肪类化合物，说明65TMA更适合于芳香类污染物的吸附。65TMA对芳香类化合物吸附性能大小为：甲苯 ＞ 苯胺 ＞ 苯酚，与有机化合物的疏水性大小一致。

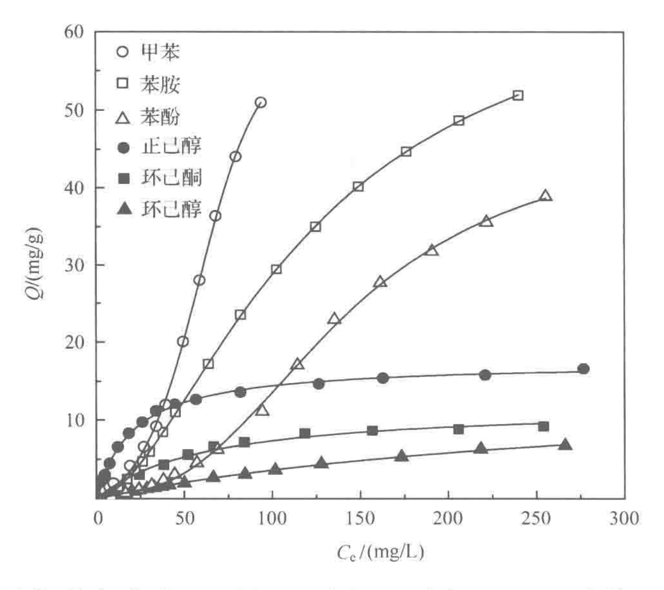


图3-8　甲苯、苯胺、苯酚、环己酮、环己醇和正己醇在65TMA上的等温吸附曲线

苯酚和环己醇具有相似的分子结构，但两者在65TMA上的吸附却相差很大(图3-8)，说明吸附质的芳环结构在吸附中起到重要作用。由于缺少芳环结构，正己醇、环己酮和环己醇在65TMA上的饱和吸附容量分别为15.8 mg/g、9.2 mg/g和5.8 mg/g，均小于预测的单层覆盖最大吸附量(表3-2)。由此可见，在65TMA层间虽然具有足够大面积暴露的硅氧烷表面来吸附有机化合物分子，但是脂肪类化合物吸附依然无法达到单层覆盖时的最大吸附量，说明脂肪类化合物与硅氧烷表面之间的吸附作用力较弱，可能存在层间位阻效应。而芳香类化合物与硅氧烷表面之间的强相互作用能在一定程度上消除层间位阻效应，从而使吸附量超过芳香类化合物单层覆盖的最大吸附量。

芳香类化合物在 65TMA 和 108TMA 上的吸附量可相差十至百倍，原因如下：①从层间位阻效应的角度分析，虽然 65TMA 和 108TMA 的层间硅氧烷表面积仅相差 1 倍，但由于硅氧烷表面被 TMA^+ 分散，108TMA 上单位电荷所占暴露的硅氧烷表面积仅为 0.126 nm^2，小于有机化合物的分子截面积，所以 108TMA 层间难以吸附有机化合物；②从层间纳米位点的可达性分析，水中 108TMA 比 65TMA 具有更高的聚集状态，使有机化合物分子更难到达 108TMA 的层间纳米吸附位点；③从芳环效应的角度分析，芳香类化合物分子间的芳环作用对其在 65TMA 上高效的吸附具有重要贡献，而在 108TMA 上则不明显。

图 3-9 描述了在低浓度区，65TMA 的吸附量 Q 与 C_e/S_w 的关系，其中 C_e 为平衡浓度，S_w 为 25 ℃时水中有机化合物的溶解度。用 C_e/S_w 代替 C_e，消除了有机化合物疏水效应的影响，能比较直观地显示有机化合物与吸附剂之间的相互作用。结合有机化合物的偶极常数，可发现在低浓度区（$C_e/S_w < 8.0 \times 10^{-4}$），有机化合物在 65TMA 上的吸附显示出对吸附质极性的选择性。如偶极矩最大的环己酮（$D=3.08$）吸附最强，而偶极矩最小的甲苯（$D=0.36$）吸附最弱。苯胺、苯酚、环己醇和正己醇具有相似的偶极矩（$D=1.45 \sim 1.46$），表现出相近的吸附强度。因此，吸附主要是由偶极-偶极相互作用产生。对芳香性化合物，苯酚和苯胺的等温吸附曲线呈向上凹的形状，说明吸附质芳环之间的相互作用（即已吸附的有机化合物的芳环对水溶液相的有机化合物的芳环之间的相互吸引）对吸附起到重要影响。

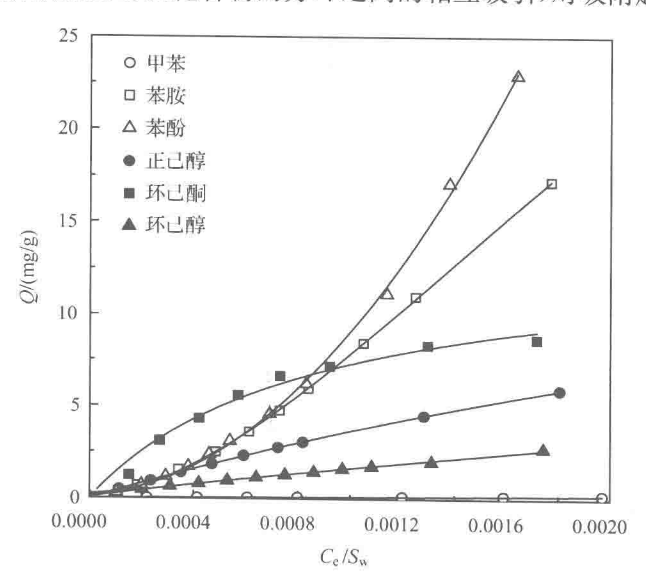


图 3-9　甲苯、苯胺、苯酚、环己酮、环己醇和正己醇在 65TMA 上的 Q-C_e/S_w 曲线

XRD 分析结果表明，TMA-膨润土吸附有机化合物前后，其 d_{001} 值变化不大，均在 1.41～1.48 nm 之间，见图 3-10。层间距小于有机化合物分子的竖直高度，

说明膨润土层间有机化合物以单层平铺的形式排列。TMA-膨润土吸附脂肪类化合物和少量甲苯后(吸附量均小于单层覆盖最大吸附量),其 d_{001} 值略有减少,可能是 TMA^{+} 水合层被吸附的有机化合物挤破而导致层间距略有减小。但 65TMA 对苯胺的吸附量可达 71 mg/g,超过其单层覆盖最大吸附量;d_{001} 值从 1.45 nm 增大至 1.48 nm,小于苯胺平铺双层(0.34＋0.34＋0.96＝1.64 nm)和竖直单层(0.67＋0.96＝1.63 nm)所需的层间高度,而大于平铺单层(0.34＋0.96＝1.30 nm)所需的层间高度。因此,苯胺在 65TMA 层间可能以倾斜单层的方式排列,是苯胺分子插入到原先单层平躺的分子之间演变成倾斜排列的结果。图 3-10 中 TMA-膨润土吸附有机化合物后 XRD 曲线在低角度区域($2\theta<2°$)衍射峰消失,说明在有机化合物的吸附过程中,存在颗粒解聚的过程。

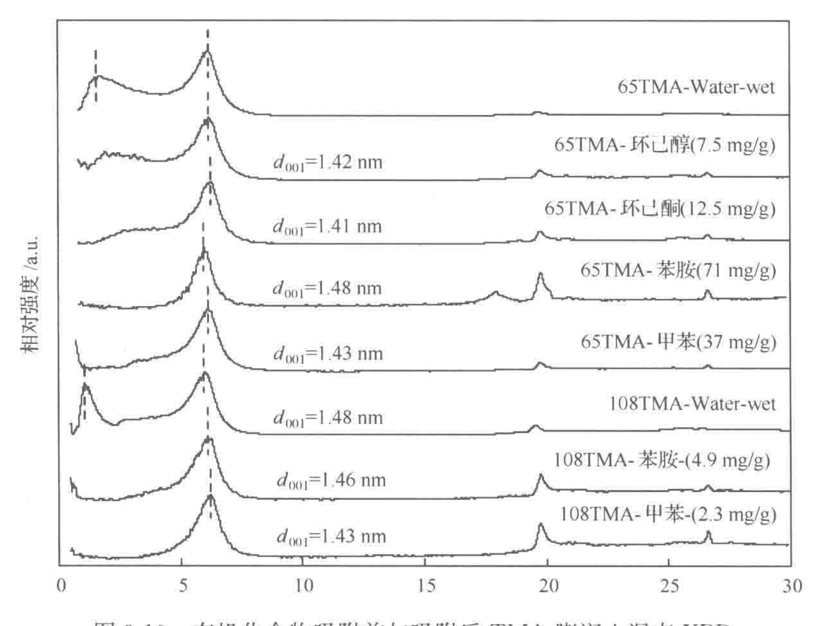


图 3-10　有机化合物吸附前与吸附后 TMA-膨润土湿态 XRD

图 3-11 为 TMA-膨润土吸附苯胺前后的 FTIR 谱图。结果显示,65TMA 吸附苯胺后,在红外谱图上可以观察到苯胺的 N—H 伸缩振动(3439 cm^{-1},3376 cm^{-1})和 C—H 伸缩振动(3038 cm^{-1})。但在 108TMA 吸附苯胺后的红外谱图中没有观察到这些特征谱带。比较纯苯胺的红外谱图和 TMA-膨润土吸附苯胺后的红外谱图,可以发现,在 65TMA 上吸附态苯胺的特征谱带移向高频,一是吸附态的苯胺受限在 TMA-膨润土层间内,其 N—H 伸缩振动和 C—H 伸缩振动都受到空间限制而振动能量增大;二是苯胺的芳环与硅氧烷表面之间的强相互作用,硅氧烷表面的氧供电子至苯胺的芳环,使苯胺上 N—H 伸缩振动和 C—H 伸缩振动的能量增大。

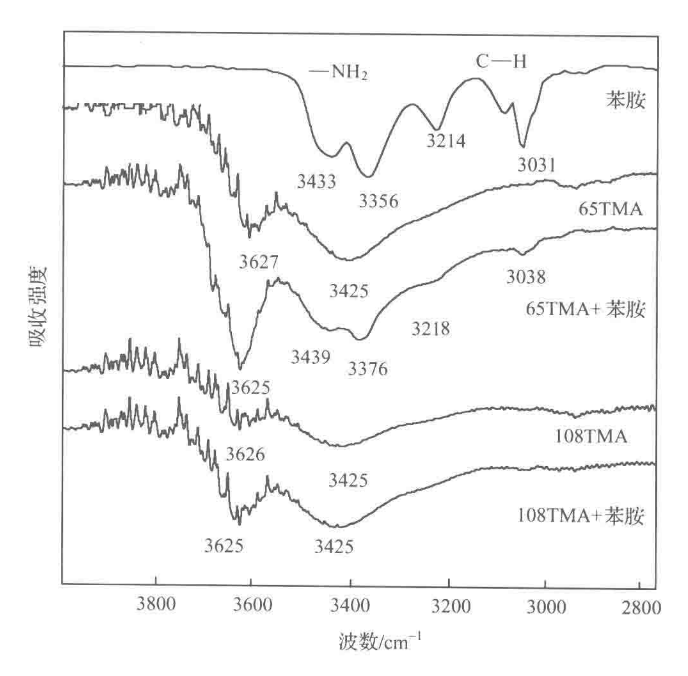


图 3-11 有机化合物吸附前与吸附后 TMA-膨润土 FTIR 图

综上所述，膨润土经过减电荷处理并用 TMA^+ 交换，可开发其层间硅氧烷表面作为水中芳香类有机污染物的高效纳米吸附位点。

3.1.3 溶剂极性效应

图 3-12 显示了不同极性的溶剂（正己烷、二氯甲烷、甲醇和水）中苯胺在 65TMA 和 108TMA 上等温吸附曲线。结果表明，在二氯甲烷和甲醇等中等极性溶剂中，65TMA 和 108TMA 吸附苯胺能力都非常弱，说明 65TMA 和 108TMA 内外硅氧烷表面的吸附位点被有机溶剂覆盖，抑制了苯胺的吸附；说明 TMA-膨润土的硅氧烷表面呈中等极性，与中等极性有机溶剂之间具有较强的亲和力。而在强极性的水溶液中，65TMA 对苯胺具有较好吸附性能，而 108TMA 对苯胺吸附很弱，说明外硅氧烷表面完全被水覆盖，内硅氧烷表面则没有被水覆盖，而且内硅氧烷表面极性程度较外硅氧烷表面弱。因此，苯胺可以被 65TMA 的内硅氧烷表面吸附，而且膨润土的内硅氧烷表面与苯胺之间的亲和力要大于与水之间的亲和力。然而，在非极性溶剂正己烷中，65TMA 和 108TMA 均表现出较好吸附性能，且 65TMA 吸附性能略优于 108TMA。且在正己烷中 108TMA 对苯胺的等温吸附曲线为 Langmuir 型，其饱和吸附容量为 16.26 mg/g。

正己烷中 108TMA 吸附苯胺的能力要强于在水相中，说明正己烷中 TMA^+ 不水合，导致更多的硅氧烷表面暴露而增强吸附。即使 TMA^+ 不水合，由于在

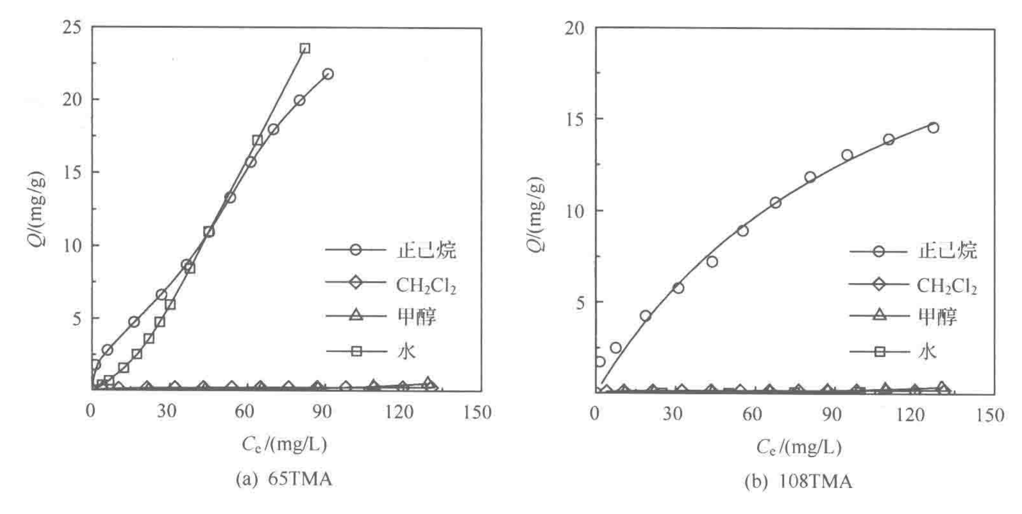


图 3-12 在不同极性溶剂中苯胺在 65TMA 和 108TMA 上的等温吸附曲线

108TMA 上单位电荷所占暴露的硅氧烷表面积(0.126 nm^2/charge)小于苯胺的分子尺寸(平面面积 0.54 nm^2,侧面面积 0.26～0.27 nm^2),其层间暴露的硅氧烷表面也难以吸附有机污染物分子。因此,正己烷中苯胺在 108TMA 上吸附的位点应该在外硅氧烷表面,这与外硅氧烷表面呈高极性且与非极性溶剂的亲和力较弱相符。通过 108TMA 的外硅氧烷表面积计算苯胺单层平铺时的最大吸附量为 17.17 mg/g(见表 3-2),与从 108TMA 的等温吸附曲线得到的饱和吸附量 16.26 mg/g相近。对于 65TMA,由于内硅氧烷表面的弱极性,在正己烷中可能暴露出来。内外硅氧烷表面的同时利用,可说明 65TMA 对正己烷中低浓度苯胺的吸附强于水相苯胺的吸附。对高浓度苯胺,在正己烷中 65TMA 的吸附反而弱于水相,可能是硅氧烷表面与正己烷的接触性能较差,导致溶剂分子无法到达层间部分内硅氧烷表面;或进入膨润土层间的正己烷与苯胺在内硅氧烷表面上竞争吸附。

图 3-13 为不同溶剂态 65TMA 和 108TMA 的 XRD 图。在正己烷润湿态,65TMA 和 108TMA 的底面间距(d_{001}值)均为 1.39 nm,层间距为 0.43 nm,与正己烷分子平躺时的高度(亚甲基的尺寸,0.42 nm)相似,此时正己烷以单层平铺的形式进入 TMA-膨润土层间;或正己烷不进入层间。图 3-13 中,表征黏土片层聚集状态的低角区特征衍射峰随溶剂极性的降低(水→正己烷)逐渐减弱,在正己烷润湿态的 TMA-膨润土上甚至完全消失。同时,黏土片晶结构的特征衍射峰(2θ=～6°)却随溶剂极性的降低(水→正己烷)而趋向尖锐。膨润土片层的聚集度随溶剂极性的降低而减小,片层趋向于更有序的排列模式——准晶体结构(quasi-crystals)。TMA-膨润土颗粒在正己烷中解聚成片层,形成更有序的准晶体结构排列模式,该聚集状态将导致 TMA-膨润土的外硅氧烷表面完全暴露,从而成为新的吸

附位点，因此正己烷中 108TMA 可高效吸附苯胺。

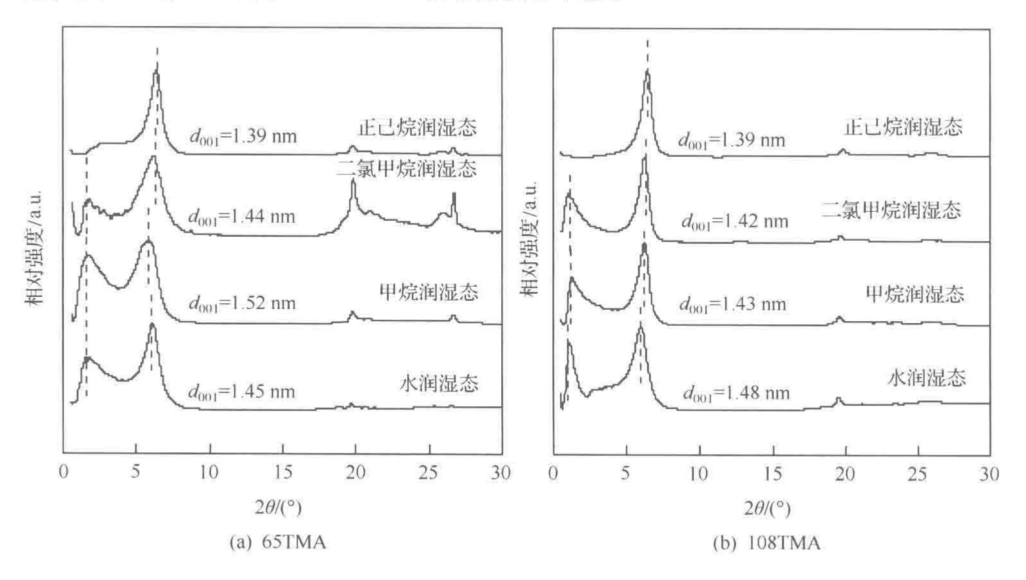


图 3-13　65TMA 和 108TMA 在不同溶剂态的 XRD 谱图

3.2　有机质对有机污染物的非线性吸附行为及其预测模型

土壤/沉积物吸附有机污染物包括线性分配作用和非线性表面吸附两部分[4,31-35]。人们通常认为，高浓度有机污染物吸附中分配作用占主导地位，低浓度有机污染物吸附中表面吸附则占主导地位。非线性吸附等温线常用包括线性等温线(分配作用)和限制点位 Langmuir 等温线(表面吸附)两部分的双模式模型(dual-mode model，DMM)描述[4,33-35]：

$$q_e = q_p + q_{nL} = K_p C_e + Q_0 \cdot bC_e/(1 + bC_e) \tag{3-1}$$

式中，q_p(μg/g)为线性分配吸附量；q_{nL}(μg/g)为非线性表面吸附量；K_p(mL/g)为分配系数；C_e(μg/mL)为平衡浓度；Q_0(μg/g)为最大表面吸附量；$Q_0 \cdot b$(mL/g)为表面吸附系数；b(mL/μg)为常数。有机污染物在土壤/沉积物上的分配作用主要由有机质/有机碳含量(f_{oc})决定，常用有机碳标化的分配系数($K_{oc}=K_d/f_{oc}$)表示分配作用的大小，对同一有机污染物，有机碳标化分配系数大致为常数[4,12-15]。由于 K_{oc} 与有机污染物的物理化性质如辛醇-水分配系数(K_{ow})、水溶解度(S_w)等之间存在以下经验关系[13,14,36-43]：

$$\log(K_{oc}) = a\log(K_{ow} \text{ or } S_w) + m \tag{3-2}$$

式中，a 和 m 为经验参数，通过对数回归得到。表 3-3 列出了一些文献中得到的

回归方程。因此，根据方程(3-1)和方程(3-2)可利用土壤/沉积物有机碳含量和有机污染物 S_w/K_{ow} 估算有机污染物在土壤/沉积物上的分配吸附量，即

$$q_p = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot C_e = 10^m \cdot S_w^a \cdot f_{oc} \cdot C_e \tag{3-3}$$

公式(3-3)不仅为有机污染土壤修复的工程设计提供了理论指导，也为分析评价环境中有机污染物的归宿和生物的有效性提供了方法。由于简单方便，分配理论特别是常数 K_{oc} 已经广泛应用于环境工程实践中。

表 3-3　计算 K_{oc} 值的回归方程

回归方程	回归用化合物数/个	相关系数(R^2)	应用范围	参考文献
$\log(K_{oc})=-0.55\log(S_w)+3.64$	106	0.71	广泛应用，主要为农药	[14]
$\log(K_{oc})=-0.69\log(S_w)+4.27$	22	0.93	多环芳烃	[40]
$\log(K_{oc})=-0.54\log(S_w)+0.44$	10	0.94	多环芳烃	[13]
$\log(K_{oc})=-0.73\log(S_w)+0.24$	12	0.99	非离子有机污染物	[38]
$\log(K_{oc})=0.544\log(K_{ow})+1.377$	45	0.74	农药	[14]
$\log(K_{oc})=0.937\log(K_{ow})-0.006$	19	0.95	芳烃	[41]
$\log(K_{oc})=1.029\log(K_{ow})-0.18$	13	0.76	农药	[42]
$\log(K_{oc})=0.52\log(K_{ow})+0.88$	105	0.95	广泛应用，主要为农药	[39]
$\log(K_{oc})=0.64\log(K_{ow})+1.1$	10	0.87	农药	[43]

虽然分配模型形式简洁、使用方便，但它不能准确预测实际环境中低浓度有机污染物的非线性界面行为[4,33-35]。在自然环境中，有机污染物的浓度往往较低，导致分配模型预测结果与实际存在较大的偏差，预测结果通常比实际吸附量要低很多[4,33-35]。因此，分配模型在预测有机污染物环境界面行为的应用中受到了限制。为了更好地预测有机污染物在土壤/沉积物上的吸附行为，亟须建立非线性吸附与有机物性质、土壤/沉积物性质间的关系，以便建立更准确的有机污染物非线性吸附的预测模型。然而，长期以来，人们尚未建立有机污染物表面吸附部分的预测方法，其原因是人们对表面吸附的贡献源没有形成一致的结论，主要观点如下：①无论极性或非极性有机污染物的非线性吸附均来自土壤/沉积物有机质的贡献[33,34,44-46]；②极性有机污染物的非线性吸附来自有机质的特殊作用，非极性有机污染物的非线性吸附来自土壤/沉积物中存在的少量高比表面积炭类物质(HSACM)的贡献[21,47,48]；③极性有机污染物的非线性吸附来自土壤/沉积物矿物质的表面吸附贡献，非极性有机污染物的非线性吸附来自 HSACM 的贡献[16,17,21,22]。可见，有机污染物非线性表面吸附的贡献源，特别是有机质是否为非线性表面吸附的主要源仍需进一步研究证实。通过建立表面吸附量与土壤/沉积物有机质含量、矿物含量、比表面积等的相关关系，测定有机污染物在腐殖酸和黏

土矿物上的表面吸附行为，有望阐明在极性和非极性有机污染物表面吸附中有机质的主导作用[21]。

为此，笔者等通过测定土壤/沉积物有机质含量、矿物质含量、比表面积等性质，研究了土壤/沉积物对 2，4-二氯酚、苯胺、硝基苯等有机污染物的非线性吸附行为[31]；并结合文献数据，探讨了土壤/沉积物性质对有机污染物非线性吸附的影响，阐明了有机质不仅是有机污染物在土壤上线性分配吸附的主要介质，也是非线性表面吸附的主要介质，建立了非线性吸附与土壤/沉积物有机质含量间的经验关系；分析了有机污染物性质对非线性吸附的影响，建立了非线性吸附与有机污染物性质之间的经验关系；在此基础上，建立了有机污染物在土壤/沉积物上非线性吸附的预测模型[32]。

3.2.1 有机质对有机污染物非线性吸附的主导作用

1. 有机质对 2，4-二氯酚的非线性吸附

应用双模式模型拟合的 2，4-二氯酚吸附等温线见图 3-14 和图 3-15。双模式模型拟合采用统计软件 SPSS10.0 的非线性回归程序，拟合得到的双模式模型参数及其标准偏差（standard deviation，SD）见表 3-4。腐殖酸、土壤、沉积物、二氧化硅和钙基蒙脱石的理化性质见表 3-5，其中 Peat 土的数据引自文献[49]。2，4-二氯酚在腐殖酸、土壤和沉积物上的吸附等温线呈非线性，由于表面吸附的主导作用导致吸附等温线在低平衡浓度范围内有显著的向下弯曲，而分配作用导致吸附等温线在高平衡浓度范围内趋向明显的线性。双模式模型对拟合所有的吸附等温线

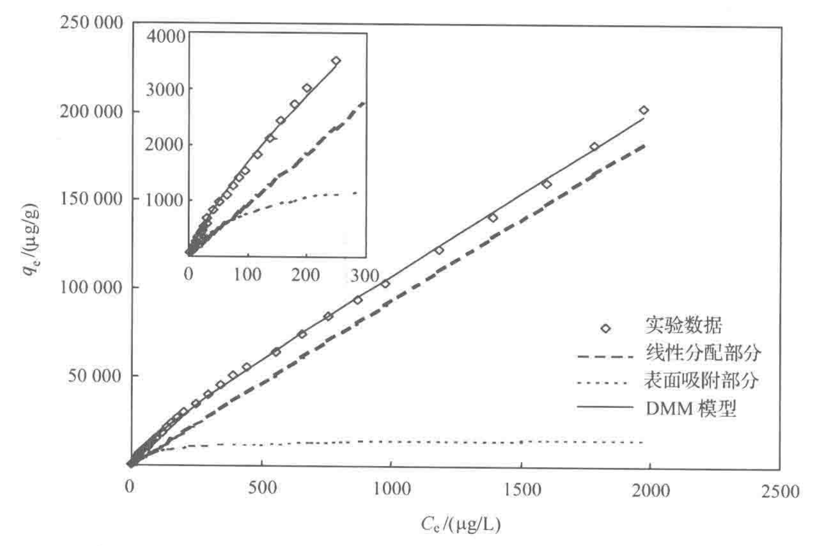


图 3-14 双模式模型拟合的 2，4-二氯酚在腐殖酸上的吸附曲线

都有较好的效果，相关系数（R^2）都在 0.998～1.000，且平均权重方差（mean weighted square error，MWSE）为 0.0014～0.0604（表 3-4）。

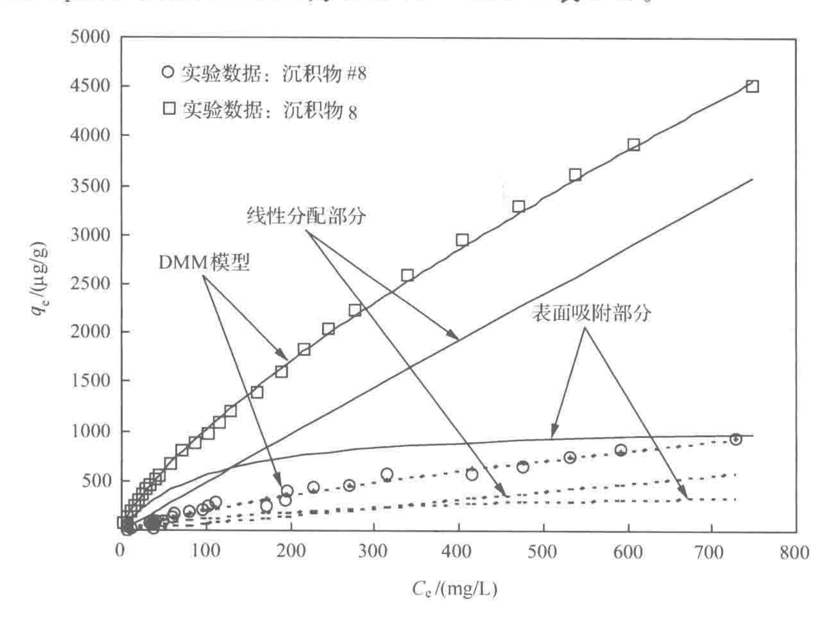


图 3-15　沉积物 8 和去除部分有机质的沉积物♯8 对 2,4-二氯酚的表面吸附、分配作用和吸附等温线比较（实线为沉积物 8，虚线为沉积物♯8）

为去除矿物质的影响，腐殖酸经常作为有机质的替代品模拟研究其对有机污染物的吸附行为。由图 3-13 和表 3-4 可见，2,4-二氯酚在腐殖酸上的吸附等温线为非线性，且同时具有高的表面吸附量（Q_0＝16 200 μg/g±1800 μg/g）和分配吸附量（K_p＝92.8 mL/g±1.1 mL/g），表明有机质不仅对有机污染物产生分配吸附作用，而且有很强的表面吸附能力。因此，土壤/沉积物中少量有机质会产生显著的表面吸附作用。图 3-14 表明，去除部分有机质后，沉积物对 2,4-二氯酚的分配吸附量和表面吸附量均明显降低，2,4-二氯酚在沉积物 8 上的最大表面吸附量为（1090±80）μg/g，而在沉积物♯8 上的最大吸附量仅为（457±60）μg/g，进一步证明了有机质在表面吸附中的重要作用。

蒙脱石和二氧化硅是土壤/沉积物主要的黏土矿物和无定形氧化物，是土壤/沉积物矿物质的主要活性成分。了解有机污染物在蒙脱石和二氧化硅上的吸附可以模拟土壤/沉积物矿物质的表面吸附作用。蒙脱石和二氧化硅的 pH 分别为 8.50 和 9.50，而 2,4-二氯酚的 pK_a 值为 7.90。发现 pH 4 和 9 时 2,4-二氯酚在蒙脱石和二氧化硅上都没有明显的吸附作用。一些研究者探讨其他有机污染物在黏土矿物和无定形氧化物上的吸附行为，如黏土矿物高岭石吸附对硫磷[50]、针铁矿吸附苯酚[51]等，得到了相同的结论。2,4-二氯酚在二氧化硅和蒙脱石上弱的吸附

表 3-4　双模式模型拟合 2,4-二氯酚的吸附等温线参数

	K_p/(mL/g)	$Q_0 \cdot b$/(mL/g)	Q_0/(μg/g)	b/(mL/μg)	r^2	MWSE[a]	K_{oc}^*/(mL/g)	L_{oc}/(mL/g)	Q_{oc}/(μg/g)	N[b]
沉积物 1	11.9±0.1[c]	24.8±2.7	3 080±200	0.008 1±0.001 3	1.000	0.015 1	109	228	28 300	36
沉积物 2	11.3±0.1	21.5±2.0	3 200±230	0.006 7±0.001 0	1.000	0.004 6	104	197	29 400	36
沉积物 3	11.7±0.1	28.7±5.5	1 930±180	0.014 9±0.004 0	0.999	0.007 9	124	303	20 400	36
沉积物 4	9.26±0.12	12.0±3.9	1 210±230	0.009 9±0.004 7	0.999	0.006 8	115	149	15 000	36
沉积物 5	9.41±0.91	10.1±0.7	2 950±240	0.003 4±0.000 5	1.000	0.025 2	126	135	39 500	36
沉积物 6	7.92±0.007	22.0±2.4	2 130±130	0.010 3±0.001 7	0.999	0.008 7	127	352	34 100	36
沉积物 7	8.24±0.07	17.6±1.9	2 230±160	0.007 9±0.001 3	1.000	0.001 4	144	308	39 100	36
沉积物 8	4.81±0.04	11.5±1.5	1 090±80	0.010 6±0.002 0	0.999	0.008 7	118	282	26 700	36
沉积物≠8	0.813±0.023	1.81±0.022	457±60	0.004 0±0.000 9	0.998	0.060 4	92.4	206	51 900	36
沉积物 9	5.57±0.05	13.6±2.1	1 060±90	0.012 8±0.002 9	0.999	0.008 9	147	359	28 000	36
沉积物 10	3.83±0.03	10.1±1.1	772±43	0.013 1±0.002 0	1.000	0.023 1	137	361	27 600	36
沉积物 11	1.87±0.02	4.66±0.72	385±33	0.012 1±0.002 7	0.999	0.005 0	131	326	26 900	36
沉积物 12	0.935±0.010	2.94±0.57	229±21	0.012 8±0.003 4	0.999	0.009 3	53.4	168	13 100	36
沉积物 13	1.32±0.01	3.78±0.73	209±18	0.018 1±0.004 7	0.999	0.001 9	138	394	21 800	36
沉积物 14	0.587±0.008	1.38±0.18	201±18	0.006 9±0.001 4	0.999	0.008 3	93.2	219	31 900	36
沉积物 15	4.60±0.06	11.8±3.3	806±110	0.014 6±0.005 7	0.998	0.002 9	123	316	21 600	36
沉积物 16	0.357±0.004	0.972±0.281	61.1±7.5	0.015 9±0.006 1	0.999	0.003 5	91.5	249	15 700	36
红壤	2.94±0.02	3.95±0.64	437±46	0.009 0±0.002 3	1.000	0.001 7	127	171	18 900	36
腐殖酸	92.8±1.1	147±22	16 200±1 800	0.009 1±0.002 2	0.999	0.009 2	173	274	30 200	36
Peat 土[d]	48.9±1.4	542	18 900±1 100	0.028 7±0.003 7		0.034 2	110	1 200	42 400	72
平均值				0.011 4			119	310	28 100	

a. MWSE 为平均权重方差：MWSE$= 1/v\sum[(q_{measured}-q_{model})^2/q_{measured}^2]$，$v$ 为自由度，对于双模式模型 $v=N-3$；

b. N 是实验数据数；c. 平均值± 标准偏差；d. 数据引自文献[49]

表 3-5 实验用土壤/沉积物样品理化特征

	采样点	f_{oc}/%	N_2-BET 比表面积/(m^2/g)	pH	总黏土量/%	黏土类型(按含量多少排列)
沉积物 1	西湖	10.9	ND[a]	6.60	20.2	高岭石,1.4 nm 矿物[b],三水铝石,伊利石
沉积物 2	西湖	10.9	ND	6.53	20.7	高岭石,1.4 nm 矿物,三水铝石,伊利石
沉积物 3	西湖	9.46	ND	6.32	31.9	高岭石,1.4 nm 矿物,三水铝石,伊利石
沉积物 4	西湖	8.08	3.97	6.63	43.4	高岭石,三水铝石,伊利石,1.4 nm 矿物
沉积物 5	西湖	7.46	4.56	6.68	25.2	高岭石,1.4 nm 矿物,三水铝石,伊利石
沉积物 6	西湖	6.25	ND	5.78	35.5	高岭石,1.4 nm 矿物,伊利石
沉积物 7	西湖	5.71	5.69	5.81	35.0	高岭石,1.4 nm 矿物,伊利石,三水铝石
沉积物 8	西湖	4.08	ND	6.24	11.2	1.4 nm 矿物,高岭石,三水铝石,伊利石
沉积物#8	西湖	0.88	ND	6.31	ND	1.4 nm 矿物,高岭石,三水铝石,伊利石
沉积物 9	鉴湖	3.79	ND	6.04	32.0	1.4 nm 矿物,高岭石,三水铝石,伊利石
沉积物 10	鉴湖	2.80	ND	6.25	36.5	1.4 nm 矿物,三水铝石,高岭石,伊利石
沉积物 11	南湖	1.43	ND	6.14	41.9	1.4 nm 矿物,三水铝石,伊利石,蒙脱石
沉积物 12	甬江	1.75	ND	6.85	21.0	伊利石,1.4 nm 矿物,三水铝石,高岭石
沉积物 13	迢溪	0.96	ND	5.92	31.9	1.4 nm 矿物,高岭石,伊利石,三水铝石
沉积物 14	迢溪	0.63	ND	6.50	42.1	伊利石,1.4 nm 矿物,三水铝石
沉积物 15	京杭运河	3.73	17.82	6.05	23.6	伊利石,1.4 nm 矿物,三水铝石,高岭石
沉积物 16	京杭运河	0.39	ND	7.16	11.2	高岭石,三水铝石,1.4 nm 矿物,伊利石
红壤	龙井山	2.31	ND	6.23	56.3	1.4 nm 矿物,蒙脱石,高岭石,伊利石
腐殖酸		53.7	ND	3.87	0.0	
蒙脱石		0.04	60.9	8.50	ND	蒙脱石
二氧化硅		0.088	ND	9.50	ND	
Peat 土[c]		44.6	0.88			

a. ND: 没有测定;b. 1.4 nm 矿物包括蛭石、绿泥石和 1.4nm 层间矿物;c. 数据引自文献[49]

作用,主要由于水在极性矿物表面的强烈竞争吸附作用所致。由于水和二氧化硅表面的强烈氢键作用,导致水对有机污染物在二氧化硅表面的强烈竞争作用。而水和蒙脱石表面 Ca^{2+} 等强亲水性阳离子间的水合作用,导致水对有机污染物在蒙脱石表面的强烈竞争作用[16,17]。另有研究者发现 2,4-D 等有机污染物在伊利石和蒙脱石上有显著的表面吸附[52],也有研究者发现其他有机污染物在矿物表面的表面吸附作用[16,17,53,54]。导致实验结果相反的原因有两个,一是忽略了矿物样品中存在少量有机质的影响;二是黏土矿物可能被弱水合性阳离子如 NH_4^+、K^+ 等饱

和，导致水在这些矿物表面的竞争作用减弱[16,17]。

由表3-4和表3-5可见，土壤/沉积物比表面积对2,4-二氯酚表面吸附没有明显影响。例如，Peat土比表面积为0.88 m^2/g，低于沉积物4(3.97 m^2/g)、沉积物5(4.56 m^2/g)、沉积物7(5.69 m^2/g)、沉积物15(17.82 m^2/g)和蒙脱石(60.90 m^2/g)的比表面积值；但2,4-二氯酚在Peat土上的最大表面吸附量为18 900 μg/g±1 100 μg/g，高于沉积物4(1210 μg/g±230 μg/g)、沉积物5(2950 μg/g±240 μg/g)、沉积物7(2230 μg/g±160 μg/g)、沉积物15(806 μg/g±110 μg/g)等的最大表面吸附值。同样，总黏土矿物含量和双模式模型参数 K_p、Q_0 或 $Q_0 \cdot b$ 间也没有相关性。例如，在实验土样中红壤的黏土矿物含量最高（总黏土含量为56.3%），但2,4-二氯酚在红壤上的最大表面吸附量仅为437 μg/g±46 μg/g，远小于黏土矿物含量更小的沉积物（如沉积物1～10和沉积物15）上的表面吸附量。尽管沉积物8和沉积物16含有相同的黏土含量(11.2%)，2,4-二氯酚在沉积物8上的最大表面吸附量为1090 μg/g±80 μg/g，显著大于在沉积物16上的最大表面吸附量(61.1 μg/g±7.5 μg/g)。结果表明，由于矿物表面水的竞争吸附作用非常显著，导致2,4-二氯酚在自然土壤/沉积物矿物上的表面吸附不明显。

根据Haderleln等[16,17]的研究，只有当土壤/沉积物矿物表面被弱水合性阳离子如 NH_4^+、K^+ 等饱和时才会对有机污染物有较强的表面吸附。但是在自然环境中，弱水合性阳离子饱和的土壤/沉积物非常少见。忽略自然环境中强水合性阳离子的主导地位，将高估矿物成分的表面吸附能力，并得出有机污染物在土壤/沉积物上的表面吸附由矿物质控制的不科学的结论。

土壤/沉积物有机碳含量越高其对2,4-二氯酚的表面吸附量越大（参见表3-4和表3-5）。例如，2,4-二氯酚在沉积物16上的最大表面吸附量仅为61.1 μg/g±7.5 μg/g，远小于腐殖酸和其他沉积物对2,4-二氯酚的表面吸附量。图3-16表明，双模式模型参数 K_p、Q_0 或 $Q_0 \cdot b$ 与土壤/沉积物有机碳含量 f_{oc} 具有很好的正相关性。在95%置信区间内，它们的回归方程如下：

$$\log K_p = 1.075 \pm 0.086 \log f_{oc} + 2.170 \pm 0.129 \tag{3-4}$$

$$(R^2 = 0.975, n = 19,\ \text{signif } F = 0.000)$$

$$\log Q_0 = 1.075 \pm 0.133 \log f_{oc} + 4.528 \pm 0.189 \tag{3-5}$$

$$(R^2 = 0.941, n = 19,\ \text{signif } F = 0.000)$$

$$\log(Q_0 \cdot b) = 1.105 \pm 0.173 \log f_{oc} + 2.581 \pm 0.260 \tag{3-6}$$

$$(R^2 = 0.909, n = 19,\ \text{signif } F = 0.000)$$

参数 b 大致为常数，平均值为0.0114 mL/μg（参见图3-16）。在95%置信区间内，所有方程的斜率可以认为等于1。因此，土壤/沉积物有机碳含量与双模式模型参数存在直接的线性关系。分配系数 K_p 和有机碳含量 f_{oc} 的线性关系表明，

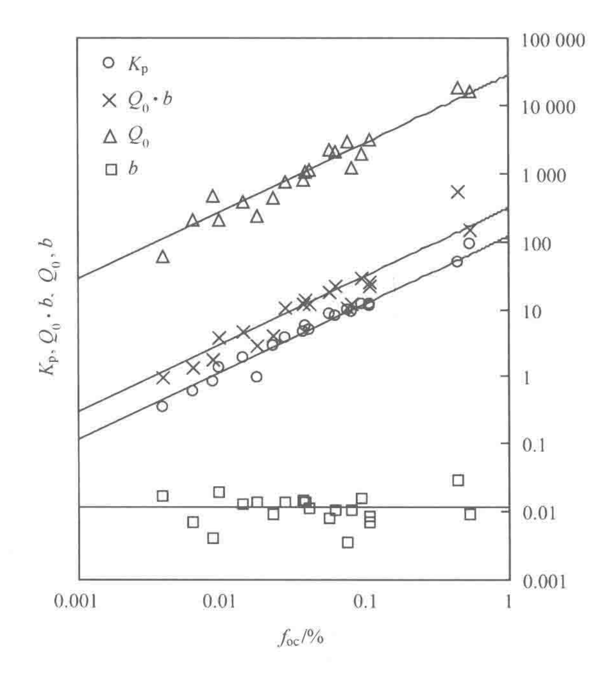


图 3-16 2,4-二氯酚在土壤/沉积物上的非线性吸附参数 K_p、Q_0,b和$Q_0 \cdot b$ 与有机碳含量 f_{oc}的关系

有机质是有机污染物在土壤/沉积物上分配作用的重要介质。最大表面吸附量 Q_0 和表面吸附系数 $Q_0 \cdot b$ 与有机碳含量 f_{oc}的显著线性关系则表明,有机污染物在土壤/沉积物上的表面吸附也由有机质决定,而与矿物质含量无关。

综上所述,对极性 2,4-二氯酚,无论分配系数还是表面吸附系数都与土壤/沉积物有机碳含量呈正相关。因此,极性有机污染物在自然土壤/沉积物上的非线性吸附主要来自有机质的表面吸附,而不是来自矿物质的表面吸附。有机质含量不仅决定了极性有机污染物在土壤/沉积物上的分配吸附,也决定了非线性的表面吸附。

2. 有机质对非极性有机污染物的非线性吸附

以菲为非极性有机污染物的代表,研究了土壤/沉积物有机质对菲的非线性吸附作用。菲在 26 个土壤/沉积物上的非线性吸附等温线及用双模式模型拟合的参数(K_p,Q_0,b,和 $Q_0 \cdot b$)见表 3-6。实验数据引自文献[34]。拟合参数(K_p,Q_0,b 和 $Q_0 \cdot b$)与土壤/沉积物的有机碳含量(f_{oc})回归关系见图 3-17。在 95%置信区间内直线回归方程如下:

$$K_p = 10\,200 \pm 300 f_{oc} \quad (R^2 = 0.995,\ n = 26,\ \text{signif } F = 0.000) \quad (3\text{-}7)$$

$$Q_0 \cdot b = 20\,500 \pm 1400 f_{oc} \quad (R^2 = 0.964,\ n = 26,\ \text{signif } F = 0.000) \quad (3\text{-}8)$$

$$Q_0 = 820 \pm 90 f_{oc} \quad (R^2 = 0.906,\ n = 26,\ \text{signif } F = 0.000) \tag{3-9}$$

表 3-6　26 种土壤/沉积物的性质和菲的非线性吸附等温线参数[a]

样品名称	f_{oc} /%	N_2-BET /(m^2/g)	黏粒含量 /%	K_p /(mL/g)	Q_0 /(μg/g)	b/(mL/μg)	$Q_0 \cdot b$ /(mL/g)	K_{oc}^* /(mL/g)	Q_{oc} /(μg/g)	L_{oc} /(mL/g)
Houghton	46.24	0.97	ND[b]	4 715	363.7	25.3	9 202	10 200	787	19 900
Webster	2.97	9.46	ND	145	50.94	16.8	855.8	4 880	1 720	28 800
Chelsea Ⅰ	5.60	3.92	ND	534	54.78	22.2	1 216	9 540	978	21 700
Chelsea Ⅱ	5.45	3.92	ND	644	68.93	29.4	2 027	11 800	1 270	37 200
EPA-B2	1.07	8.20	18.6	80.6	19.38	10.0	193.8	7 530	1 810	18 100
EPA-4	2.28	21.80	55.2	139.3	84.33	5.32	448.6	6 110	3 700	19 700
EPA-5	2.07	15.70	31.0	193.5	46.50	10.0	465	9 350	2 250	22 500
EPA-6	0.79	59.70	68.6	86	19.12	9.30	177.8	10 900	2 420	22 500
EPA-8	0.158	5.34	6.8	19.2	3.825	8.50	32.51	12 200	2 420	20 600
EPA-9	0.118	19.80	17.4	8	1.118	6.90	7.715	6 780	948	6 540
EPA-13	4.50	12.48	ND	651	27.02	62.0	1 675	14 500	600	37 200
EPA-14	0.446	41.60	63.6	59.4	9.425	5.70	53.72	13 300	2 110	12 000
EPA-15	1.24	15.24	35.7	102.5	32.20	7.96	247.6	8 270	2 600	20 000
EPA-18	0.543	ND	39.5	68.06	7.605	20.2	153.5	12 500	1 400	28 300
EPA-20	1.18	10.23	28.6	122.6	10.14	35.0	354.9	10 400	859	30 100
EPA-22	1.65	3.25	21.2	235.4	39.59	5.70	225.7	14 300	2 400	13 700
EPA-23	2.57	33.20	69.1	274.5	38.94	17.5	681.5	10 700	1 520	26 500
EPA-26	1.50	16.15	42.9	154	34.33	9.38	322.0	10 300	2 290	21 500
Ann Arbor Ⅱ	0.561	3.58	ND	46.8	11.29	10.1	114.0	8 340	2 010	20 300
Wagner Ⅱ	0.151	1.43	0	37.5	11.39	9.80	111.6	24 800	7 540	73 900
EPA-14-BE	0.241	ND	ND	28.82	7.070	4.89	34.57	12 000	2 930	14 300
EPA-15-BE	1.11	ND	ND	127	10.78	34.0	366.5	11 400	971	33 000
EPA-20-BE	0.600	ND	ND	64.1	3.035	58.7	178.2	10 700	506	29 700
EPA-22-BE	1.29	ND	ND	190	45.49	9.74	443.1	14 700	3 530	34 300
EPA-23-BE	1.52	ND	ND	260.2	5.04	168	846.7	17 100	332	55 700
Chelsea-Ⅱ-BE	2.44	ND	ND	296	46.84	31.3	1 466	12 100	1 920	60 100
平均值						24.4		11 300	1 990	28 000

a. 引自文献[34]；b. ND：没有测定

显然，菲在土壤/沉积物上的非线性吸附拟合参数 K_p、$Q_0 \cdot b$ 和 Q_0 与土壤沉积物有机碳含量 f_{oc}（0.118%～46.24%）有显著的线性相关性（F<0.01，为极显

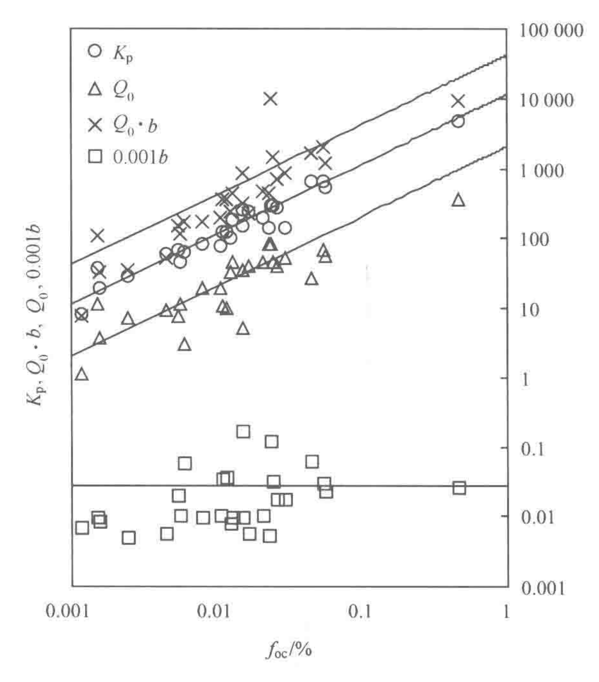


图 3-17　菲在土壤/沉积物上的非线性吸附参数 K_p、Q_0、b 和 $Q_0 \cdot b$ 与有机碳含量 f_{oc} 的关系

著相关)。这表明有机质也是非极性有机污染物非线性吸附的主导源。而且,K_p、$Q_0 \cdot b$ 和 Q_0 与土壤/沉积物比表面积、黏土矿物含量没有显著相关性。这些均表明 HSACM 和黏矿物也不是影响非极性有机污染物表面吸附的主要因素。

对非极性有机污染物,无论分配系数还是最大表面吸附量和表面吸附系数都与土壤/沉积物有机碳含量呈显著正相关。因此,非极性有机污染物在自然土壤/沉积物上的非线性吸附也主要来自有机质的表面吸附,而不是来自矿物质的表面吸附。有机质含量不仅决定了非极性有机污染物在土壤/沉积物上的分配吸附,而且也决定了非线性的表面吸附。尽管许多研究认为土壤/沉积物中含有的少量 HSACM 是非极性有机污染物表面吸附的源[21,47,48]。图 3-17 中,Q_0 和 $Q_0 \cdot b$ 偏离线性的原因可能是由土壤/沉积物中 HSACM 含量的差别所致。但自然土壤沉积物中 HSACM 含量非常少,且由于天然有机质会竞争抑制有机污染物在 HSACM 上的吸附[48],导致它们对有机污染物的表面吸附很小,表现为 Q_0 和 $Q_0 \cdot b$与有机碳 f_{oc}呈显著线性,而与比表面积没有显著相关。

3. 有机碳标化的吸附系数

根据双模式模型拟合参数 K_p、Q_0 和 $Q_0 \cdot b$ 与有机碳含量 f_{oc}的线性关系,极

性和非极性有机污染物的拟合参数均可用有机碳含量来标化：

$$K_{oc}^* = K_p / f_{oc} \tag{3-10}$$

$$Q_{oc} = Q_0 / f_{oc} \tag{3-11}$$

$$L_{oc} = Q_0 \cdot b / f_{oc} \tag{3-12}$$

式中，K_{oc}^*是有机碳标化的分配系数；Q_{oc}是有机碳标化的最大表面吸附量；L_{oc}是有机碳标化的表面吸附系数。虽然这样的标化忽略了其他次要影响因素，如土壤/沉积物有机质结构差异、HSACM 含量等对吸附的影响，但通过标化，一方面强调了有机质在表面吸附中的重要影响；另一方面为建立表面吸附与有机污染物性质之间的关系奠定了基础。根据双模式模型参数 K_p、Q_0 和 $Q_0 \cdot b$ 与土壤/沉积物有机碳含量 f_{oc}之间的线性关系，任何有机污染物在不同土壤/沉积物上吸附的标化参数 K_{oc}^*、Q_{oc}和 L_{oc}可以认为大致是常数。2,4-二氯酚在实验土样上吸附参数用有机碳标化后的吸附系数，见表 3-4。在 20 个土样上标化后的平均吸附系数 K_{oc}^*、Q_{oc}和 L_{oc}值分别为 119 mL/g、28 100 μg/g 和 310 mL/g。菲的有机碳标化吸附系数见表 3-6，在 26 个土样上标化后的平均吸附系数 K_{oc}^*，Q_{oc}和 L_{oc}值分别为11 300 mL/g、1990 μg/g 和 28 000 mL/g。

尽管标化后会发现不同土壤/沉积物样品的 K_{oc}^*（2,4-二氯酚为 53.4～173，菲为 4880～24 800）、Q_{oc}（2,4-二氯酚为 13 100～51 900，菲为 332～7540）、b（2,4-二氯酚为 0.0034～0.0181，菲为 4.89～168）和 L_{oc}（2,4-二氯酚为 135～394，菲为 6540～73 900）会有一定的变化。但是，标化后得到的 K_{oc}^*、Q_{oc}和 L_{oc}变化要比没有标化的参数 K_p（2,4-二氯酚为 0.357～92.8，菲为 8～4715）、Q_0（2,4-二氯酚为 61.1～18 900，菲为 1.118～363.7）和 $Q_0 \cdot b$（2,4-二氯酚为 0.972～542，菲为 7.715～9202）的变化小很多。而且，K_{oc}^*、Q_{oc}和 L_{oc}的变化没有超过文献中报道的 K_{oc}的变化范围[15,37,39,55]，这表明将 K_{oc}^*、Q_{oc}和 L_{oc}视为常数是合适的。K_{oc}^*、Q_{oc}、L_{oc}和 b 的变化来自实验误差和不同来源样品有机质结构的差异等因素的影响[45,46]。另外，2,4-二氯酚是可离子化有机污染物，其存在形态和在土壤/沉积物上的吸附会受 pH 的影响。尽管实验土样的 pH 要小于 2,4-二氯酚的 pK_a 值[56]，但仍然会影响 2,4-二氯酚吸附，并导致 K_{oc}^*、Q_{oc}、L_{oc}和 b 的变化。而对非极性的菲，土壤/沉积物中少量的 HACSM 等会影响其吸附，并导致 K_{oc}^*、Q_{oc}、L_{oc}和 b 的变化[21,47]。

3.2.2 有机污染物性质对非线性吸附的影响

用双模式模型（dual-mode model, DMM）拟合 13 种有机污染物在沉积物 3 上的吸附等温线。双模式模型的参数（K_p, Q_0, b 和 $Q_0 \cdot b$）及其标准偏差（SD）见表 3-7。双模式模型拟合的苯酚、苯胺、对硝基苯酚、对氯苯酚、硝基苯等 8 种有机污染物在沉积物 3 上的非线性吸附等温线见图 3-18 和图 3-19。13 种有机污染物

表 3-7　双模式模型拟合的 13 种有机物非线性吸附等温线参数

有机污染物	K_p /(mL/g)	Q_0 /(μg/g)	b/(mL/μg)	$Q_0 \cdot b$ /(mL/g)	r^2	K_{oc}^* /(mL/g)	Q_{oc} /(μg/g)	L_{oc} /(mL/g)	N^a
苯胺	1.71±0.01[b]	1 320±120	0.005 1±0.001 5	6.73±1.62	0.999	18.1	14 000	71.1	48
硝基苯	4.43±0.04	192±40	0.057 8±0.042 5	11.1±6.6	0.998	46.8	2 030	117	52
对硝基甲苯	13.0±0.1	66.0±12.4	0.252 9±0.202 0	16.7±10.9	0.999	137	698	177	73
对硝基氯苯	11.0±2.1	1 440±830	0.009 2±0.004 6	13.3±1.28	0.997	116	1 520	141	40
对硝基苯胺	5.72±0.09	509±50	0.023 3±0.004 7	11.9±1.4	0.999	60.5	5 380	126	51
邻硝基苯胺	5.53±0.12	1 010±160	0.005 2±0.001 2	5.29±0.550	0.999	58.5	10 700	55.9	50
间硝基苯胺	4.16±0.08	568±48	0.019 6±0.003 3	11.1±1.1	0.999	44.0	6 000	117	49
苯酚	0.841±0.004	312±89	0.013 8±0.018 2	4.31±5.05	0.999	8.9	3 300	45.6	74
对硝基苯酚	2.41±0.02	885±124	0.008 0±0.003 7	7.06±2.56	0.999	25.5	9 360	74.6	51
对氯苯酚	2.91±0.04	6 500±660	0.000 8±0.000 2	5.22±0.65	0.999	30.8	68 700	55.2	53
1,3-二硝基苯	5.40±0.09	540±36	0.053 2±0.009 3	28.7±3.5	0.998	57.1	5 710	303	36
2,4-二氯酚	11.7±0.1	1 930±180	0.014 9±0.004 0	28.7±5.53	0.999	124	20 400	303	36
对氯苯胺	3.52±0.08	2 130±200	0.006 3±0.001 3	13.5±1.71	0.998	37.2	22 520	143	45

a. N 为实验数据量；b. 平均值 ±标准偏差

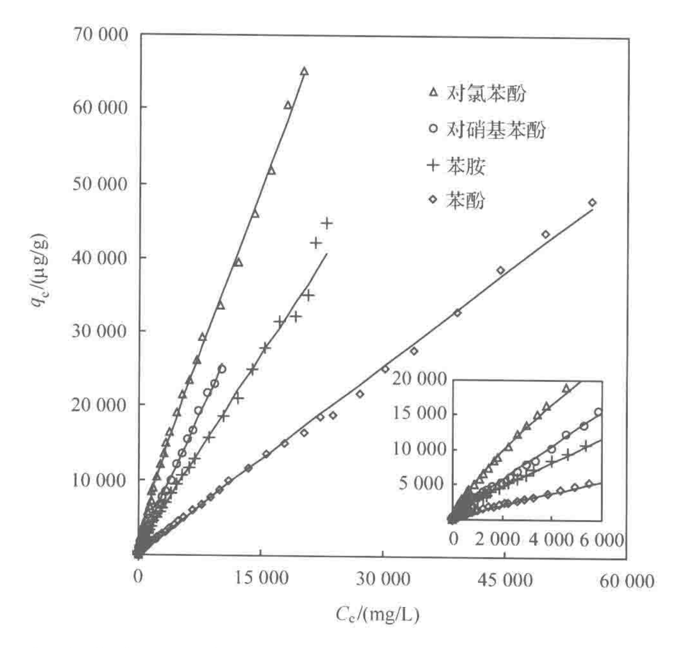


图 3-18 苯酚、苯胺、对氯苯酚和对硝基苯酚在沉积物 3 上的非线性吸附等温线

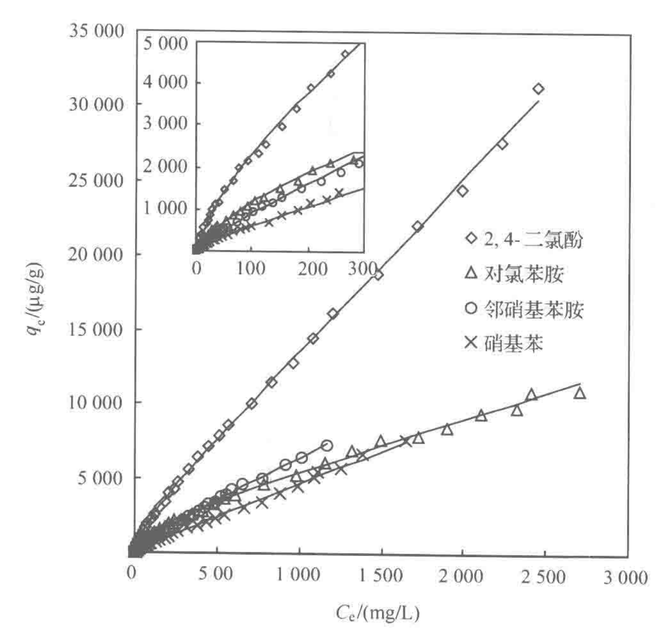


图 3-19 2,4-二氯酚、对氯苯胺、邻硝基苯胺和硝基苯在沉积物 3 上的非线性吸附等温线

的水溶解度(S_w)、分子量(M_W)、辛醇-水分配系数(K_{ow})和可离子化有机物的 pK_a 见表 3-8。用紫外分光光度法测定有机污染物的浓度,有机化合物的最大吸收波

长(λ_{max}，nm)、摩尔吸光系数(ε，$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)和检测限(DL，μg/mL)同样见表 3-8。

表 3-8　13 种有机污染物的性质和分析测定条件

有机污染物	$\log K_{ow}$	S_w /(mg/L)	M_W /(g/mol)	pK_a	λ_{max} /nm	DL /(μg/mL)	ε/($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
苯胺	0.9	34 160	93.13	4.60	230	0.40	9 406
硝基苯	1.85	1 936	123.11	—	268	0.15	7 768
对硝基甲苯	2.37	340	137.14	—	284	0.15	9 312
对硝基氯苯	2.39	224.8	157.56	—	279	0.15	1 0863
对硝基苯胺	1.39	600	138.13	1.00	380	0.10	13 260
邻硝基苯胺	1.85	1 260	138.13	−0.29	420	0.31	4 406
间硝基苯胺	1.37	900	138.13	2.50	225	0.10	14 642
苯酚	1.46	80 190	94.11	9.90	269	0.64	1 478
对硝基苯酚	1.79	16 000	139.11	7.15	317	0.30	9 849
对氯苯酚	2.39	26 300	128.56	9.38	245	0.30	8 601
1,3-二硝基苯	1.49	574.9	168.11	—	260	0.20	12 423
2,4-二氯酚	3.23	4 000	163.00	7.90	245	0.50	9 650
对氯苯胺	1.83	2 755	127.58	4.15	238	0.17	11 189

K_{oc}^{*}代表线性分配部分，b 和 L_{oc}代表非线性表面吸附部分，因此，有机污染物的 K_{ow}和 S_w等对 K_{oc}^{*}、b 和 L_{oc}的影响包含其对分配作用和表面吸附两部分的影响。水溶解度是有机污染物性质中最易测得的参数，也能反映其他性质[57]。图 3-20 为 31 种有机污染物在土壤/沉积物上非线性吸附行为，得到 37 个 $\log K_{oc}^{*}$、$\log b$ 和 $\log L_{oc}$与有机污染物水溶解度的对数($\log S_w$)的线性回归关系。表 3-9 列出了 31 种有机污染物在 Peat 土、Dover DGSL 土和沉积物 3 上的用双模式模型拟合得到的非线性吸附等温线参数。其中 Peat 土和 Dover DGSL 土上的非线性吸附等温线参数标化值分别引自文献[35,49]，

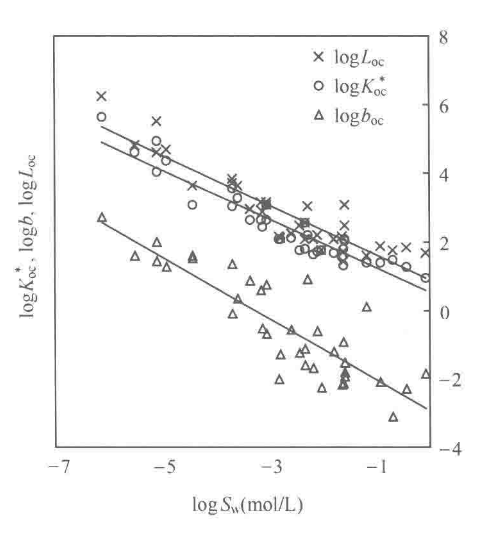


图 3-20　K_{oc}^{*}、b 和 L_{oc}与有机污染物溶解度 S_w 的关系

表 3-9 有机污染物的 $\log K_{ow}$、$\log S_w$ 及其在土壤/沉积物上非线性吸附等温线的相关参数

	$\log K_{ow}$	$\mathrm{Log}S_w$ /(mol/L)	实验值			计算值[a]			计算值[b]		
			$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$	$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$	$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$
Peat 土(f_{oc}=44.6%)[c]											
氯仿	1.93	−1.191	1.38	0.114	1.59	1.60	−1.56	1.97	1.38	−1.88	1.77
1,3-二溴丙烷	2.38	−2.126	1.70	−0.606	2.21	2.01	−1.06	2.39	2.04	−1.04	2.43
环己烷	3.44	−3.147	2.46	−0.519	2.87	2.98	0.12	3.39	2.76	−0.14	3.15
顺-1,2-二氯-环己烷	3.10	−2.805	2.07	−1.31	2.14	2.67	−0.26	3.06	2.52	−0.44	2.91
苯	2.11	−1.637	1.31	−0.959	1.43	1.76	−1.36	2.14	1.70	−1.48	2.08
1,2-二氯苯	3.38	−3.071	2.63	0.769	3.10	2.93	0.05	3.32	2.71	−0.20	3.10
1,3-二氯苯	3.38	−3.190	2.63	0.602	3.15	2.93	0.05	3.32	2.79	−0.10	3.18
1,2,4-三氯苯	4.05	−3.715	3.06	1.34	3.73	3.54	0.79	3.95	3.16	0.37	3.55
1,4-二氯苯	3.38	−3.390	2.63	0.875	2.97	2.93	0.05	3.32	2.93	0.08	3.32
1,3,5-三氯苯	4.05	−4.481	3.08	1.53	3.66	3.54	0.79	3.95	3.70	1.05	4.10
1,2,3-三氯苯	4.05	−4.481	3.10	1.61	3.65	3.54	0.79	3.95	3.70	1.05	4.10
2-氯硝基苯	2.40	−2.294	2.21	0.903	3.03	2.03	−1.04	2.41	2.16	−0.90	2.55
2,4-二氯酚	3.23	−1.610	2.04	−1.54	3.09	2.79	−0.12	3.18	1.68	−1.50	2.06
沉积物 3(f_{oc}=9.46%)											
苯胺	0.90	−0.436	1.26	−2.29	1.85	0.66	−2.70	1.01	0.85	−2.55	1.23
硝基苯	1.85	−1.803	1.67	−1.24	2.07	1.53	−1.65	1.90	1.81	−1.33	2.20
对硝基甲苯	2.37	−2.606	2.14	−0.597	2.25	2.00	−1.07	2.38	2.38	−0.62	2.77
对硝基氯苯	2.39	−2.846	2.07	−2.04	2.15	2.02	−1.05	2.40	2.55	−0.40	2.94
对硝基苯胺	1.39	−2.362	1.78	−1.63	2.10	1.10	−2.15	1.47	2.21	−0.84	2.60
邻硝基苯胺	1.85	−2.040	1.77	−2.28	1.75	1.53	−1.65	1.90	1.98	−1.12	2.37

续表

	$\log K_{ow}$	$\log S_w$ /(mol/L)	实验值			计算值[a]			计算值[b]		
			$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$	$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$	$\log K_{oc}^*$	$\log b$	$\log L_{oc}$
沉积物3(f_{oc}=9.46%)											
间硝基苯胺	1.37	−2.186	1.64	−1.71	2.07	1.09	−2.18	1.45	2.08	−0.99	2.47
苯酚	1.46	−0.070	0.95	−1.86	1.66	1.17	−2.08	1.53	0.59	−2.87	0.97
对硝基苯酚	1.79	−0.939	1.41	−2.10	1.87	1.47	−1.71	1.84	1.20	−2.10	1.59
对氯苯酚	2.39	−0.689	1.49	−3.10	1.74	2.02	−1.05	2.40	1.03	−2.32	1.41
1,3-二硝基苯	1.49	−2.466	1.76	−1.27	2.48	1.20	−2.04	1.56	2.28	−0.74	2.67
2,4-二氯酚	3.23	−1.610	2.09	−1.83	2.48	2.79	−0.12	3.18	1.68	−1.50	2.06
对氯苯胺	1.83	−1.666	1.57	−2.20	2.15	1.51	−1.67	1.88	1.72	−1.45	2.10
Dover DGSL 土(f_{oc}=1.49%)[d]											
苯	2.13	−1.637	1.78	−2.16	1.73	1.78	−1.34	2.16	1.70	−1.48	2.08
氯苯	2.92	−2.353	2.58	−1.14	2.57	2.50	−0.46	2.90	2.20	−0.84	2.59
1,2-二氯苯	3.38	−3.071	3.09	−0.695	3.15	2.93	0.05	3.32	2.71	−0.20	3.10
1,2,4-三氯苯	4.05	−3.715	3.58	−0.108	3.86	3.54	0.79	3.95	3.16	0.37	3.55
1,2,4,5-四氯苯	4.50	−5.556	4.62	1.60	4.82	3.95	1.29	4.37	4.46	2.00	4.86
萘	3.30	−3.607	3.30	0.352	3.65	2.85	−0.04	3.25	3.09	0.27	3.48
fluorine	4.18	−4.961	4.37	1.27	4.71	3.66	0.93	4.07	4.04	1.48	4.44
菲	4.57	−5.140	4.92	2.01	5.50	4.01	1.37	4.43	4.17	1.63	4.57
芘	5.13	−6.176	5.61	2.72	6.21	4.53	1.99	4.96	4.90	2.56	5.30
平均值											
2,4-二氯酚	3.23	−1.610	2.08	−1.98	2.42	2.79	−0.12	3.18	1.68	−1.50	2.06
菲	4.57	−5.140	4.05	1.39	4.45	4.01	1.37	4.43	4.17	1.63	4.57

a. 利用方程(3-17)～(3-19)从有机物辛醇-水分配系数计算值;b. 利用方程(3-14)～(3-16)从有机物溶解度计算值;c. 数据引自文献[49];d. 数据引自文献[35]

从表 3-7 的数据看，计算得到沉积物 3 上有机污染物非线性吸附等温线参数的标化值。回归到方程中包括 2,4-二氯酚和菲的 K_{oc}^*、b 和 L_{oc} 的平均值。在 95%置信区间内，K_{oc}^*、b 和 L_{oc} 与 S_w(mol/L, $\log S_w$ −0.070～−6.176)的回归方程如下：

$$\log K_{oc}^* = -0.705 \pm 0.094\log S_w + 0.543 \pm 0.276 \tag{3-13}$$

$(R^2 = 0.882,\ n = 37,\ F = 261,\ \text{signif}F = 0.000)$

$$\log b = -0.889 \pm 0.180\log S_w - 2.935 \pm 0.562 \tag{3-14}$$

$(R^2 = 0.741,\ n = 37,\ F = 100,\ \text{signif}F = 0.000)$

$$\log L_{oc} = -0.709 \pm 0.111\log S_w + 0.921 \pm 0.345 \tag{3-15}$$

$(R^2 = 0.829,\ n = 37,\ F = 169,\ \text{signif}\ F = 0.000)$

图 3-21 为 31 种有机污染物在土壤/沉积物上吸附的 $\log K_{oc}^*$、$\log b$ 和 $\log L_{oc}$ 与 $\log K_{ow}$ 的回归关系。在 95%置信区间内，K_{oc}^*、b 和 L_{oc} 与 K_{ow}($\log K_{ow}$ 0.9～5.13)的回归方程如下：

$$\log K_{oc}^* = 0.915 \pm 0.154\log K_{ow} - 0.167 \pm 0.474 \tag{3-16}$$

$(R^2 = 0.807,\ n = 37,\ F = 146,\ \text{signif}\ F = 0.000)$

$$\log b = 1.107 \pm 0.295\log K_{ow} - 3.693 \pm 0.911 \tag{3-17}$$

$(R^2 = 0.624,\ n = 37,\ F = 58.0,\ \text{signif}\ F = 0.000)$

$$\log L_{oc} = 0.933 \pm 0.171\log K_{ow} + 0.171 \pm 0.526 \tag{3-18}$$

$(R^2 = 0.779,\ n = 37,\ F = 124,\ \text{signif}\ F = 0.000)$

在 95%置信区间内，K_{ow} 与 S_w 的关系见图 3-22，回归方程如下：

$$\log K_{ow} = -0.652 \pm 0.129\log S_w + 1.003 \pm 0.403 \tag{3-19}$$

$(R^2 = 0.778,\ n = 31,\ F = 102,\ \text{signif}\ F = 0.000)$

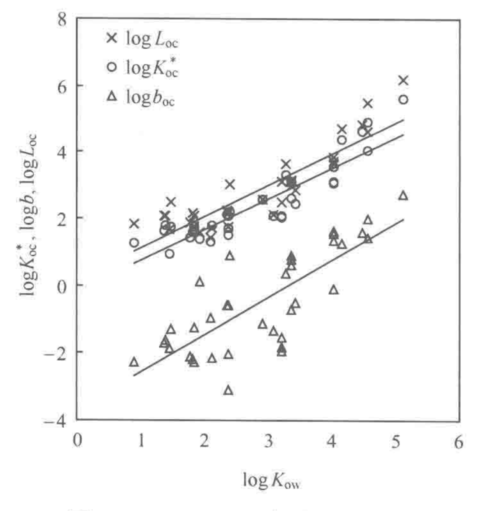


图 3-21　K_{oc}^*、b、L_{oc} 与有机污染物分配系数 K_{ow} 的关系

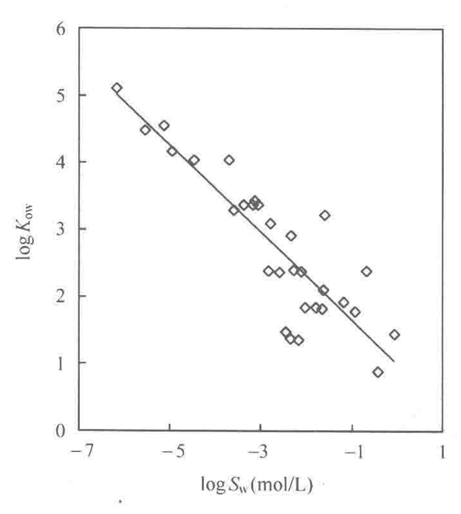


图 3-22　有机污染物辛醇-水分配系数与溶解度的关系

尽管回归中用的有机污染物包括极性和非极性的酚类、苯胺类、多环芳烃、氯苯类、脂肪烃类等，但它们的 $\log K_{oc}^*$、$\log b$ 和 $\log L_{oc}$ 与 $\log K_{ow}$ 或 $\log S_w$ 存在显著的线性回归关系。对任何一种有机污染物，通过这些经验关系可估算它们在土壤/沉积物上吸附的 K_{oc}^*、L_{oc} 和 b。利用方程(3-14)～(3-19)，从有机污染物 S_w 和 K_{ow} 计算得到的 K_{oc}^*、L_{oc} 和 b 见表 3-9。由表可知，计算得到的 K_{oc}^* 和 L_{oc} 与实测值的最大偏差小于一个对数单位；计算得到的 b 值与实测值的最大偏差小于二个对数单位。这样的偏差小于从 K_{ow} 和 S_w 计算得到 K_{oc} 值的偏差[37,15,39,56]。而且，$\log K_{oc}^*$、$\log b$ 和 $\log L_{oc}$ 与 $\log S_w$ 的线性和 $\log K_{ow}$ 与 $\log S_w$ 的线性同样显著。实验得到的 $\log K_{ow}$ 和 $\log S_w$ 间的经验线性关系和文献[36,39,57]报道的结果一致。$\log K_{oc}^*$ 与 $\log S_w$、$\log L_{oc}$ 与 $\log S_w$、$\log b$ 与 $\log S_w$ 和 $\log K_{ow}$ 与 $\log S_w$ 间的线性关系表明，有机污染物的 K_{ow} 及其在土壤/沉积物上的线性分配和非线性表面吸附都由其水溶解度（极性）决定。由于 K_{ow} 测定具有不稳定性[57]，$\log K_{oc}^*$、$\log b$ 和 $\log L_{oc}$ 与 $\log S_w$ 的线性关系要好于与 $\log K_{ow}$ 的相关性。

研究了有机质脂肪性和极性对吸附有机污染物的影响。采用 NaOH 溶液连续提取法，从土壤中逐级提取了 9 个胡敏酸，根据提取顺序将 9 个胡敏酸合并成 4 份样品（HAA、HAB、HAC 和 HAD），并通过元素分析、FTIR、核磁共振（NMR）、Zeta 电势、N_2-BET 等表征胡敏酸的主要性质[58]。元素分析表明，4 个胡敏酸样品的 C/O 比例及 C、H 含量随着提取顺序增加，而(N+O)/C、C/H 比例及 O、N 随着提取顺序下降（见表 3-10）；说明后提取的胡敏酸具有高的脂肪含量、低的极性和大的分子量[58]。NMR 分析也表明脂肪含量随着提取顺序增加（表 3-11）。4 个胡敏酸样品的比表面积都小于 1 m^2/g（表 3-10）。FTIR 分析表明胡敏酸含有甲基、乙基、羟基、羧基、酚羟基等功能团（图 3-23）。发现菲在胡敏酸上的吸附等温线为非线性，可用 Freundlich 方程拟合（图 3-24、表 3-12）。菲吸附量随胡敏酸的提取顺序增加（图 3-24），而吸附等温线的非线性程度则随胡敏酸的提取顺序降低（表 3-12）。有机碳标化的菲吸附系数（K_{oc}）与胡敏酸的脂肪性呈正相关，与胡敏酸的极性呈负相关（图 3-25）。

表 3-10　胡敏酸(HA)的元素组成和比表面积[a]

HA	N/%	C/%	H/%	Ash/%	O/%	C/H	C/O	(O+N)/C	S_{BET}/(m^2/g)
HAA	3.18	51.4	5.08	2.60	37.7	0.85	1.82	0.60	0.16
HAB	3.19	50.6	5.33	5.82	35.0	0.80	1.93	0.57	0.16
HAC	3.10	53.6	6.06	3.54	33.7	0.74	2.12	0.52	0.34
HAD	2.78	55.0	6.82	3.85	31.6	0.68	2.32	0.47	0.62

a. C/H、C/O 和(N+O)/C 均为原子摩尔比例；

注：S_{BET} 为 BET 方法测定的比表面积

表 3-11　胡敏酸(HA)的固相[13]C NMR 分析结果[a]

HA	不同化学位移 C 的分布/%								$T_{aliphatic\ C}$ /%	$T_{aromatic\ C}$ /%	脂肪性 /%
	0～50 ppm	50～60 ppm	60～96 ppm	96～108 ppm	108～145 ppm	145～162 ppm	162～190 ppm	190～220 ppm			
HAA	20.53	4.93	14.37	6.16	23.20	10.06	15.40	5.34	46.0	33.3	58.0
HAB	26.74	5.08	14.71	5.35	21.66	8.56	13.64	4.28	51.9	30.2	63.2
HAC	26.95	4.85	14.56	4.85	18.87	7.82	15.09	7.01	51.2	26.7	65.7
HAD	30.30	4.85	14.24	4.55	18.48	6.97	13.94	6.67	53.9	25.5	67.9

a. 烷基碳(0～50 ppm)，氧化的烷基碳(50～108 ppm)，芳环碳(108～145 ppm)，酚基团碳(145～162 ppm)，羧基碳(162～190 ppm)和羰基碳(190～220 ppm)；$T_{aliphatic\ C}$：总脂肪类碳(0～108 ppm)；$T_{aromatic\ C}$：总芳香类碳(108～162 ppm)；脂肪性：$T_{aliphatic\ C}/(T_{aliphatic\ C}+T_{aromatic\ C})$

表 3-12　菲在胡敏酸上吸附等温线及有机碳标化的吸附系数 K_{oc}(mL/g)

胡敏酸	K_f/(mg/kg)/(mg/L)^n	n	R^2	C_e 0.005 mg/L	C_e 0.05 mg/L	C_e 0.5 mg/L
HAA	5 363±174	0.928±0.008	0.999	15 300	12 900	11 000
HAB	8 154±295	0.974±0.008	0.999	18 500	17 400	16 400
HAC	10 171±464	0.960±0.010	0.998	23 500	21 400	19 500
HAD	13 528±446	0.971±0.007	0.999	28 700	26 800	25 100

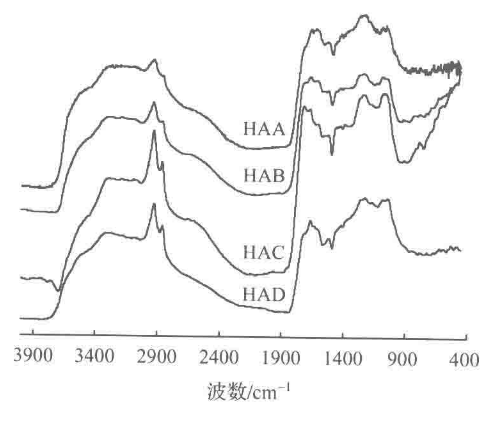


图 3-23　胡敏酸(HA)的 FTIR 图谱

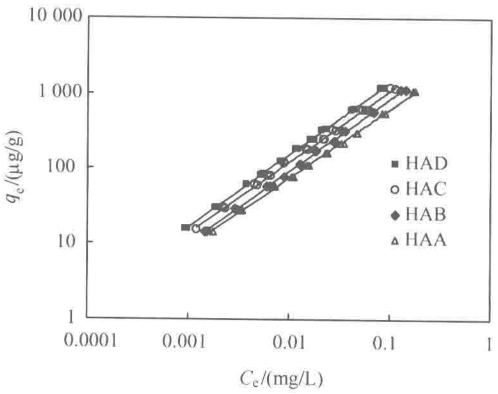


图 3-24　Freundlich 方程拟合的菲在胡敏酸上吸附等温线

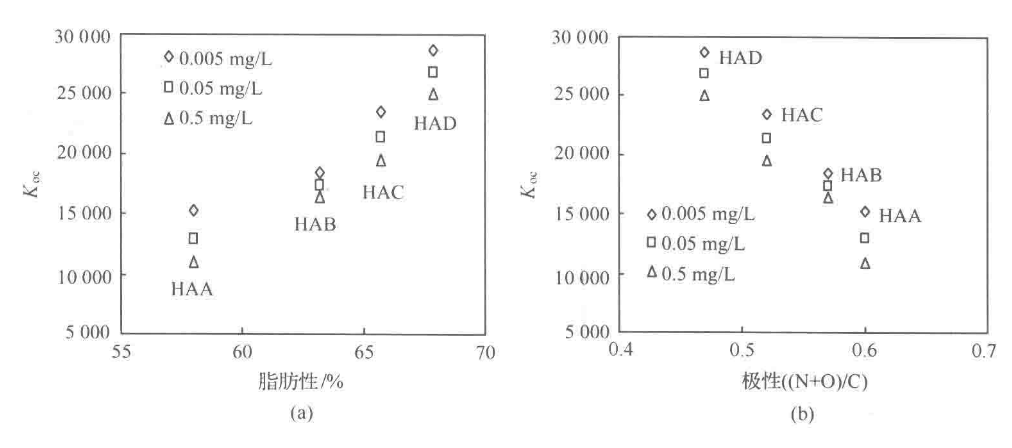


图 3-25　菲的有机碳标化吸附系数与胡敏酸脂肪性(a)及极性(b)间的关系

3.2.3　有机污染物非线性吸附的预测模型

上述研究表明，有机污染物在土壤/沉积物上的非线性吸附（包括分配作用和表面吸附两部分）既由有机污染物性质如水溶解度决定，也由土壤/沉积物有机质含量决定。因此，根据方程(3-1)、方程(3-10)和方程(3-12)～方程(3-15)的经验关系，可以建立有机污染物在土壤/沉积物上非线性吸附的预测模型：

$$q_e = 10^{0.543} \cdot S_w^{-0.705} \cdot f_{oc} \cdot C_e + 10^{0.921} \cdot S_w^{-0.709} \cdot f_{oc} \cdot C_e / (1 + 10^{-2.935} \cdot S_w^{-0.889} \cdot C_e) \tag{3-20}$$

方程(3-20)提供了迅速简便计算有机污染物在土壤/沉积物上非线性吸附的基本方法。由于模型中结合了表面吸附部分，因此它比方程(3-1)有更准确的预测结果。特别是在低浓度时，由于表面吸附的重要影响，模型的预测结果会更有效。为进一步提高模型预测的精度，需进一步考虑其他影响吸附的因素如有机质的差异、有机污染物氢键等特殊作用力和环境 pH 等。

由模型可知，提高有机污染物水溶解度和降低土壤/沉积物的有机碳含量，可降低有机污染物在土壤/沉积物上的吸附；相反，降低有机污染物水溶解度和提高土壤/沉积物的有机碳含量，则可提高有机污染物在土壤/沉积物上的吸附。因此，通过调节有机污染物的溶解度和调节土壤/沉积物的有机碳含量，可调控有机污染物在土壤/沉积物上的吸附，并调控有机污染物在环境中的迁移转化和生物有效性，从而使其向着有利于环境保护的方向发展。

3.3　生物质(植物角质和蜡质)对有机污染物的吸附作用及机制

植物角质层存在于植物与空气接触的所有表面，是由角质(cutin)和蜡质(waxes)组成的膜状结构，膜厚为<0.1～10 μm，是非常典型的植物微界面，对植物起机械防护和失水保护作用，是植物接触、吸收、积累、迁移转化环境有机污染物(包括喷洒的有机农药)的第一道屏障，对有机污染物在环境-植物系统中迁移转化和农产品的安全生产起关键作用[59,60]。有机污染物一旦与植被叶面角质层相结合，将发生多种环境归宿行为[61]，如光化学降解、细胞代谢、季节性摄取与存储、在陆地食物链中传递、随落叶迁移进入土壤。归宿行为受污染物在植物体内的位置和迁移途径影响。例如，存储于角质层近表面的有机污染物将发生再挥发、光降解、角质层脱落，而跨角质膜进入细胞内部的则容易发生代谢作用[62]。另外，植物角质层进入土壤后，不易降解，常常在土壤中积累，是土壤脂肪性天然有机质的主要来源[63,64]。因此，有机污染物在植物角质层上的吸附作用是非常典型的表生环境行为，对 PAHs 等有机污染物的远距离输送、区域与全球循环、归趋行为产生重要的影响。

3.3.1　植物角质对有机污染物的吸附作用及机制

选择青椒(PC)为植物角质层代表，用脱蜡、皂化、酸解等化学方法，分离得到 5 种植物角质层组分：植物角质 PC1、脱蜡角质组分 PC2、脱蜡-皂化角质组分 PC3、脱蜡-皂化-酸解角质组分 PC4、脱蜡-酸解角质组分 PC5；用元素分析、FTIR、固相 ^{13}C-NMR 表征天然有机质的结构特征。选择萘、菲、苯酚、1-萘酚作为代表，研究了植物角质层及其分离组分对有机污染物的吸附性能，探讨了吸附特征与结构组成之间的关系，为准确预测有机污染物在植物角质层上的吸附行为提供理论依据[62]。

植物角质组分 PC1～PC5 的固相 ^{13}C-NMR 谱图见图 3-26，其积分组成见表 3-13。结果表明，植物角质的主要组分为脂肪性组分，经脱蜡、皂化和酸解后得到的 PC4 组分的芳香性成分上升为 20%，表明天然有机质具有芳香核心(aromatic core)；同时具有极性和非极性的双重性质；^{13}C-NMR 谱图中 0～50 ppm 为聚亚甲基的谱图，31.5 ppm 为固态晶体构型、29 ppm 为液态无定形构型，具有两相性质。植物角质的模型分子结构如图 3-27 所示。

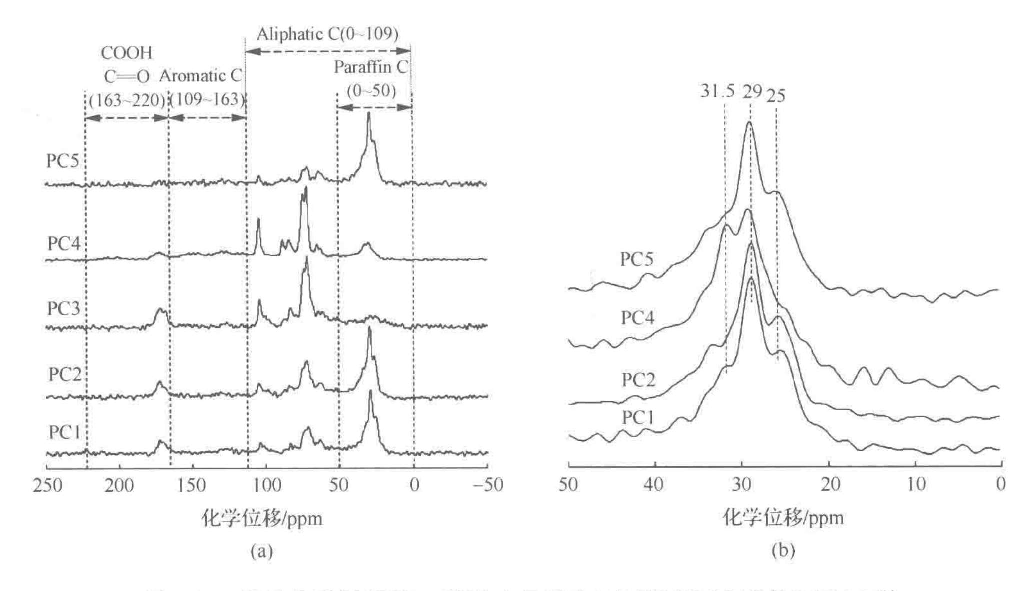


图 3-26　植物角质层(PC1～PC5)中各组分的固相 CP-MAS-^{13}C-NMR 谱

(a) 0～220 ppm；(b) 0～50 ppm

表 3-13　植物角质层中各组分的固相 CP-MAS-^{13}C-NMR 谱图的积分结果

植物角质样品[a]	不同化学位移 C 的分布/%								脂肪性[b] C/%	芳香性 C/%	极性 C/%	极性脂肪性 C/%
	0～50 ppm	50～61 ppm	61～96 ppm	96～109 ppm	109～145 ppm	145～163 ppm	163～190 ppm	190～220 ppm				
PC1	45.7	5.0	26.6	5.3	7.0	1.5	8.2	0.6	82.6	8.5	47.3	36.9
PC2	40.7	5.4	30.3	6.2	5.7	2.2	9.2	0.4	82.5	7.9	53.7	41.8
PC3	17.4	7.7	48.1	9.8	3.1	2.0	12.4	0.0	82.9	5.1	79.9	65.5
PC4	13.6	3.1	43.9	10.8	14.1	5.8	5.8	2.8	71.5	20.0	72.2	57.8
PC5	63.3	4.6	21.0	2.7	6.3	2.2	0.7	0.0	91.6	8.5	31.2	28.3

a. 植物角质组分 PC1、脱蜡角质组分 PC2、脱蜡-皂化角质组分 PC3、脱蜡-皂化-酸解角质组分 PC4、脱蜡-酸解角质组分 PC5。

b. 脂肪性 C 组分：0～109 ppm；芳香性 C 组分：109～163 ppm；极性 C 组分：50～109 ppm 和 145～220 ppm；极性脂肪性 C 组分：50～109 ppm

绘制了 PC1～PC5 对有机污染物的等温吸附曲线，回归参数见表 3-14。结果表明，有机污染物在植物角质 PC1～PC5 上的等温吸附曲线符合 Freundlich 方程。与其他植物角质组分相比，有机污染物在 PC4 组分上的等温吸附曲线呈显著的非线性。角质 PC1 组分对有机污染物具有强的吸附能力($K_{oc}/K_{owc}>1$)，PC1 脱蜡后(PC2)吸附能力不降反而稍微有所上升，PC2 皂化后角质组分的吸附能力大大降低，PC3 组分中糖类成分最高，表现出吸附能力最弱。PC3 去除糖类组分后的 PC4

全反式刚性区域　　液态无定形区域

图 3-27　植物角质的分子结构模型

表 3-14　有机污染物在植物角质组分上的吸附系数及 Freundlich 回归参数

有机物	吸附介质	K_d /(mL/g)	线性 R^2	K_{oc} /(mL/g)	K_{oc} /K_{owc}[a]	K_f[b]	N_S	Freundlich R^2
萘	PC1	2 100	0.998	3 270	1.24	2 160	1.001±0.007	0.999
	PC2	2 430	1.000	3 860	1.46	2 400	1.009±0.004	1.000
	PC3	228	0.999	537	0.20	243	0.982±0.007	0.999
	PC4	463	0.966	949	0.36	683	0.860±0.013	0.997
	PC5	3 480	0.999	5 130	1.94	3 390	1.018±0.004	1.000
菲	PC1	66 100	0.995	103 000	2.72	59 800	0.998±0.017	0.995
	PC2	72 200	0.998	114 600	3.02	79 800	1.032±0.018	0.997
	PC3	7 090	0.969	16 700	0.44	7 190	0.990±0.028	0.986
	PC4	12 560	0.911	25 700	0.68	11 800	0.836±0.020	0.990
	PC5	83 230	0.991	122 800	3.24	90 600	1.016±0.017	0.995
苯酚	PC1	252	0.998	393	9.59	232	1.013±0.003	0.999
	PC2	216	0.990	343	8.37	197	1.016±0.006	0.996
	PC3	138	0.994	325	7.93	134	0.999±0.004	0.998
	PC4	340	0.987	697	17.0	432	0.966±0.005	0.997
	PC5	285	0.996	381	9.29	196	1.041±0.009	0.992
1-萘酚	PC1	923	1.000	1 440	2.12	926	0.898±0.011	0.998
	PC2	1 020	0.999	1 620	2.39	1 000	0.892±0.012	0.998
	PC3	264	0.969	621	0.92	300	0.727±0.013	0.996
	PC4	2 280	0.986	4 660	6.87	1 040	0.761±0.039	0.969
	PC5	984	0.998	1 450	2.14	883	0.929±0.020	0.994

a. K_{owc}为有机碳标化的辛醇-水分配系数 K_{ow}（$K_{owc}=K_{ow}/f_{oc}$），其中 f_{oc} 为辛醇中碳的百分含量(73.8%)。

b. K_f 为 Freundlich 方程的吸附系数[(mg/kg)/(mg/L)^n]

组分吸附能力显著上升，其中苯酚、1-萘酚等极性有机污染物的吸附增强程度大于萘、菲等非极性有机污染物。对非极性有机污染物，PC5 的吸附能力最强；对极性有机污染物，PC4 的吸附能力最强。

为进一步探讨植物角质组分的结构特征与其吸附性能之间的关系，绘制了有机污染物的有机碳标化吸附系数 $\log K_{oc}$ 与介质极性指数(N+O)/C 之间的关系、$\log K_{oc}$ 与聚亚甲基组分(0～50 ppm)之间的关系(图 3-28)。结果表明，有机污染物的 $\log K_{oc}$ 与极性指数呈负相关，即随吸附介质极性增大，吸附能力逐渐减小。$\log K_{oc}$～(N+O)/C 指数之间的线性斜率代表不同性质的有机污染物对介质极性敏感程度，萘和菲等非极性有机污染物对介质极性较敏感，而苯酚的吸附作用几乎不随极性指数变化，萘酚则介于两者之间，大小顺序与有机污染物本身的极性大小一致，即菲≈萘>1-萘酚>苯酚。同样 $\log K_{oc}$ 与聚亚甲基组分(0～50 ppm)之间的关系也与有机污染物的性质有关[图 3-28(b)]。由图 3-28 可得，菲和萘的 $\log K_{oc}$～(N+O)/C线性回归线与实验结果非常吻合；而对 1-萘酚和苯酚在 PC4 上的吸附作用远高于 $\log K_{oc}$～(N+O)/C 预测值，甚至高于萘的 $\log K_{oc}$～(N+O)/C 回归线的预测值，主要是由于 PC4 组分上具有较高的极性芳香结构(145～163 ppm，5.8%)，是其他组分的 2 倍以上，这种极性的芳香性核心(polar aromatic core)与极性芳香有机污染物具有很好的匹配性和可接近性。因此，天然有机质的极性(polarity)和可接触性(accessibility)控制其对有机污染物的吸附作用，特别是天然有机质极性/结构与有机污染物性质/结构的匹配性(compatibility)。

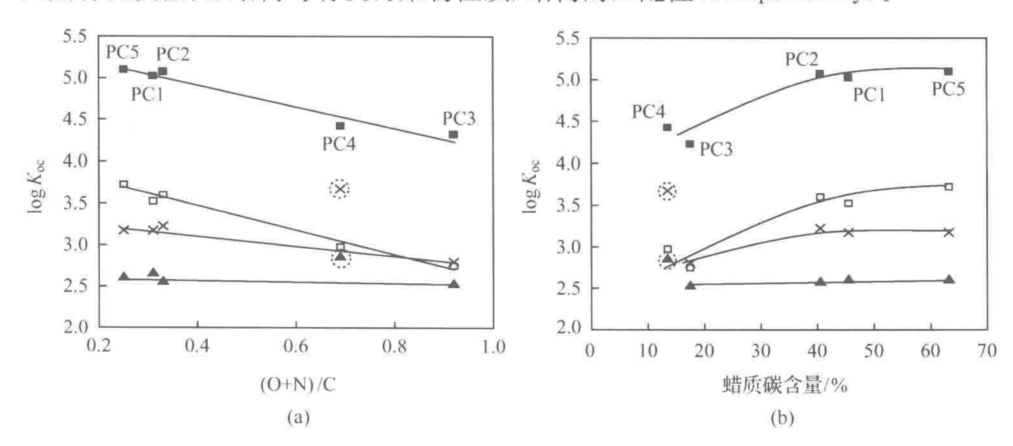


图 3-28　有机污染物的 $\log K_{oc}$ 与角质组分极性指数(N+O)/C 之间的关系

(a)$\log K_{oc}$ 与聚亚甲基组分(0～50 ppm)之间的关系；(b)■菲，□萘，×1-萘酚，▲苯酚

3.3.2　植物蜡质对有机污染物的吸附作用及脱附滞后性机制

植物角质层中的蜡质组分不易降解，通常在土壤中积累，是土壤中持久性长碳

链脂肪有机质的主要来源；而且与土壤黏土相互作用，进而提高蜡质组分的稳定性，对土壤物理化学性质和吸附性能产生重要影响。然而长期以来，有关植物角质层蜡质组分的结构和吸附特征的研究非常少。以青椒(*Capsicum annuum*)为植物代表，通过化学方法分离植物角质层的蜡质组分，以蒙脱石为基质重建蜡质组分；采用傅里叶变换红外(FTIR)和固相 CP-MAS-^{13}C-NMR 表征蜡质组分的结构与状态；用^{14}C 标记方法，研究了植物角质层蜡质组分对萘、菲、芘等 3 种 PAHs 的吸附-脱附作用，探讨并证实了脱附“滞后效应”的机理，即为脂肪介质不可逆的相变所致[63]。

制得不同覆盖量的重建植物角质层蜡质组分，标记为 WM1、WM2、WM3、WM4。WM1～WM4 有机碳含量(f_{oc})分别为 3.87%、4.82%、5.04%、9.27%，N_2-BET 比表面积为 190 m^2/g、182 m^2/g、159 m^2/g、141 m^2/g。提取的蜡质组分的 FTIR 谱图见图 3-29，3300 cm^{-1}为—OH 的伸缩振动；2923 cm^{-1}、2854 cm^{-1}、1458 cm^{-1}、717 cm^{-1} 为—CH_2—的特征峰，1712 cm^{-1} 为—COOH 基团，1241 cm^{-1}为 C—C 骨架，表明蜡质组分的主要结构为聚亚甲基($\leftarrow CH_2 \rightarrow_n$)和脂肪酸；而属于芳香性组分的峰(3016 cm^{-1}、1658～1527 cm^{-1}、1427 cm^{-1}、850 cm^{-1})非常弱。用固相^{13}C-NMR 分析 WM4[图 3-30(a)]可得，脂肪性组分(0～109 ppm)含量为 96.2%，其中$\leftarrow CH_2 \rightarrow_n$的含量为 86%，与 FTIR 结果一致，而且大部分的$\leftarrow CH_2 \rightarrow_n$处于晶性状态(32 ppm)；因处于比较晶性的环境中，故属于—COOH 的 170 ppm 峰非常弱。

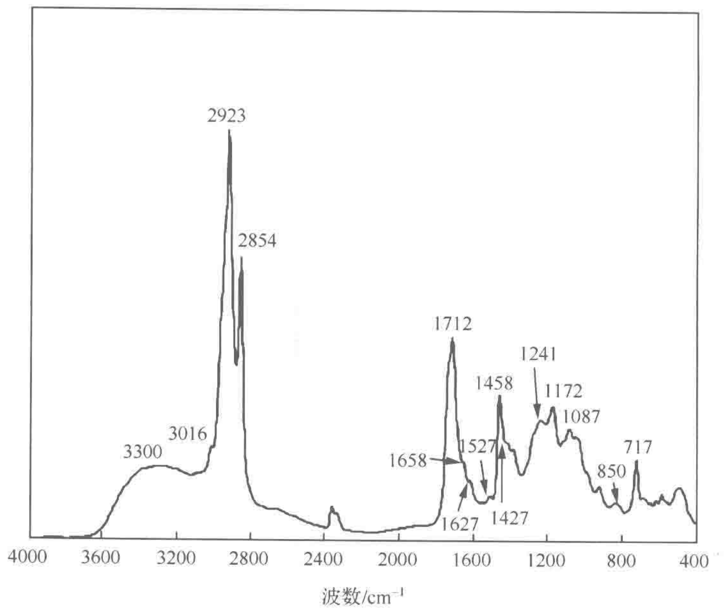


图 3-29　植物角质层蜡质的漫射傅里叶变换红外(FTIR)谱图

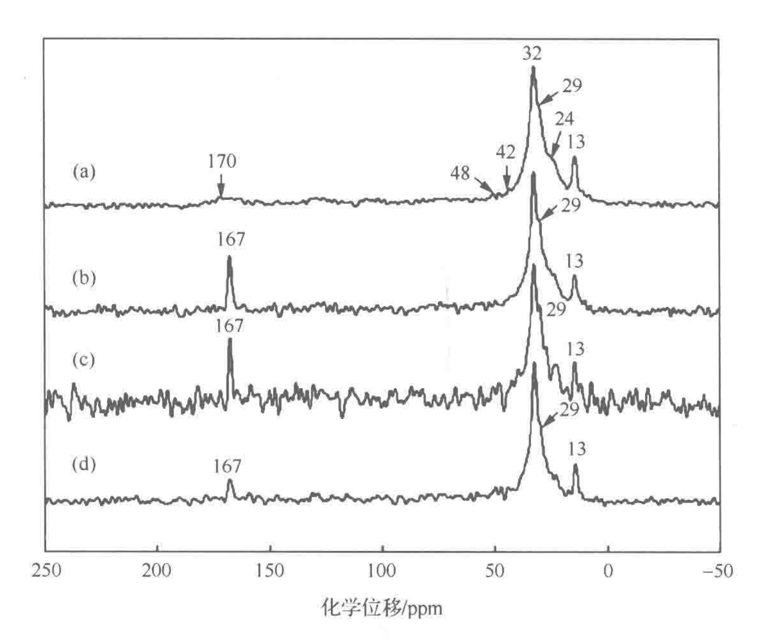


图 3-30　吸附前后重建植物角质层蜡质的固相 CP-MAS-^{13}C-NMR 谱图

(a)WM4;(b)吸附有萘(高负载)的 WM4;(c)吸附有萘(低负载)的 WM4;(d)吸附有菲的 WM4

萘、菲、芘等 PAHs 在重建蜡质组分上的吸附-脱附曲线见图 3-31，回归参数和吸附系数(K_d、K_{oc})见表 3-15。PAHs 的等温吸附曲线符合 Freundlich 方程，基本为线性($N_S \approx 1$)；有机碳标化的吸附系数(K_{oc}^S)取决于 PAHs 的辛醇-水分配系数(K_{ow})，并随着蜡质覆盖量的增大而增大。由图 3-31 可见，当 PAHs 的平衡浓度小于 C_a 时，吸附-脱附是可逆过程；而平衡浓度大于 C_b 时，则存在显著的脱附滞后效应。用脱附系数和吸附系数的比值(即 K_d^D/K_d^S)来表示脱附滞后效应的大小，由

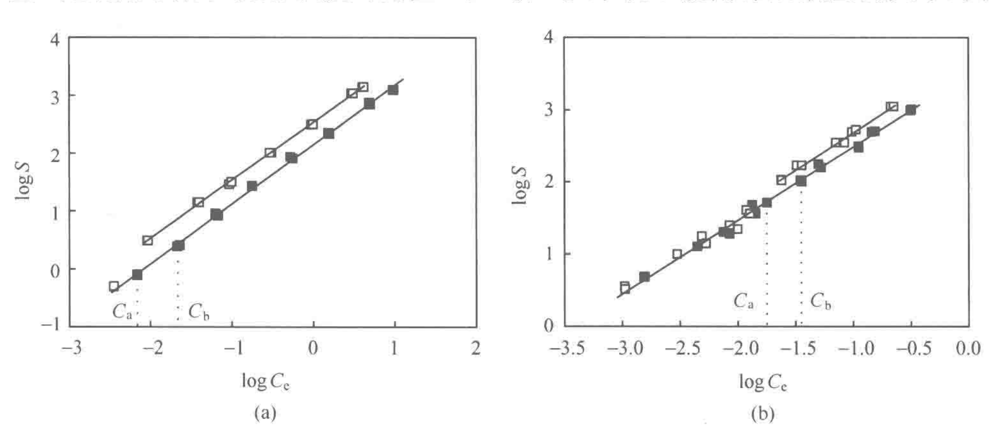


图 3-31　萘(a)和菲(b)在重建植物角质层蜡质(WM4)上的等温吸附-脱附曲线

表 3-15可得，PAHs 的脱附滞后性随其分子体积的增大而减小，即萘＞菲≫芘；滞后性随蜡质组分覆盖量的增大而减小。根据 PAHs 的吸附-脱附特征，提出了吸附的有机分子引起重建角质层蜡质组分的“熔化”相变概念，并认为其是导致 PAHs 在高浓度下脱附滞后性的原因。分析吸附前后重建蜡质组分的固相^{13}C-NMR 谱图[见图 3-30(b)～(d)]可得，吸附 PAHs 分子后蜡质的 29 ppm 峰(属于可移动的无定形态碳)增大，同时出现了 167 ppm(—COOH)峰；这些数据证实了吸附的有机分子引起脂肪蜡质从“晶性”固态转变为“无定形”液态。

表 3-15　多环芳烃(PAHs)在重建的植物角质层蜡质上的吸附-脱附参数*

多环芳烃	吸附质	吸附参数			脱附参数			K_d^D/K_d^S
		N_S	K_d^S	K_{oc}^S	N_D	K_d^D	K_{oc}^D	
萘 $\log K_{ow}=3.36$	WM1	0.998	51.9	1 340	1.052	269.1	6 952	5.19
	WM2	1.008	74.7	1 551	1.041	276.5	5 741	3.70
	WM3	1.000	76.7	1 524	1.039	276.4	5 490	3.60
	WM4	1.016	146	1 575	1.033	343.3	3 705	2.35
菲 $\log K_{ow}=4.45$	WM1	0.977	754	19 480	1.027	2 272	58 680	3.01
	WM4	0.998	2 972	32 070	1.038	4 841	52 230	1.63
芘 $\log K_{ow}=5.18$	WM1	0.952	4 004	103 400	0.931	4 530	117 020	1.13
	WM2	1.009	6 974	144 800	1.014	7 899	164 010	1.13
	WM3	1.019	7 648	151 900	0.997	8 583	170 460	1.12
	WM4	0.990	15 710	169 500	1.001	17 730	191 320	1.13

* N_S、K_d^S、K_{oc}^S分别为吸附曲线的 Freundlich 方程的回归指数($Q=K_f\cdot C_e^{N_S}$)、吸附系数、有机碳标化的吸附系数($K_{oc}^S=K_d^S/f_{oc}$)，N_D、K_d^D、K_{oc}^D分别为不可逆区域脱附曲线的 Freundlich 方程的回归指数($Q=K_f\cdot C_e^{N_D}$)、吸附系数、有机碳标化的吸附系数($K_{oc}^D=K_d^D/f_{oc}$)

根据植物蜡质的结构特征、有机污染物的吸附-脱附行为以及吸附前后蜡质的相态变化，提出了植物蜡质脱附滞后性的结构模型，见图 3-32。植物角质蜡质具有无定形液态、无定形固态和晶性固态 3 相态[图 3-32(a)]。在低浓度 PAHs 作用下，只有无定形液态蜡质对有机污染产生分配作用，且这一部分为可逆吸附；当 PAHs 浓度增大时，PAHs 在液态蜡质中的吸附量逐渐增大，达到引起无定形固体蜡质相变浓度(S_m)时，固态无定形蜡质诱变为液态无定形蜡质[图 3-32(b)]，在诱变液态无定形蜡质发生的吸附仍为分配作用[图 3-32(c)]，但为不可逆吸附作用；PAHs 的 S_m值与有机污染物的分子大小成反比，即芘＞菲＞萘。这个模型很好地解释了植物角质蜡质对 PAHs 的等温吸附曲线呈线性，为分配作用机制；在低浓

度时，PAHs吸附-脱附为可逆，而在高浓度时则为不可逆。脱附发生时，原先吸附在无定形液态部位的PAHs浓度降低，引起诱变无定形液态部位又变回为无定形固态，形成塌陷介质(collapsed matrix)，使原先的PAHs被捕获(trapping)在介质中[图3-32(d)]，而造成脱附滞后性效应。文献报道蜡质的无定形液态和晶性固体之间过渡带——无定形固态中含有大量—COOH基团，容易形成氢键，当该部位被"软化"后，—COOH基团在固相^{13}C-NMR谱图中则显示出来，这与实验结果一致，从侧面证实了提出的"脱附滞后性结构模型"的合理性。

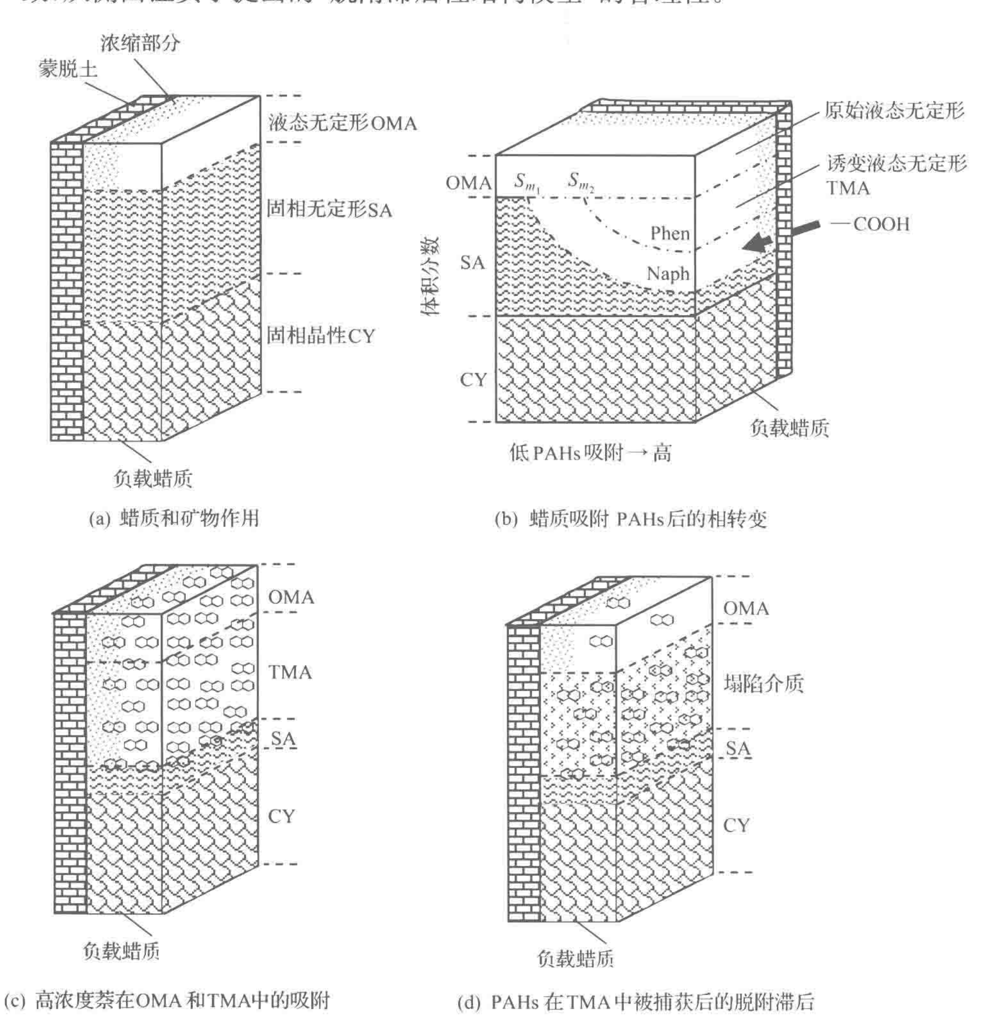


图3-32　有机污染物在植物蜡质上吸附-脱附滞后性的结构模型

3.4　生物炭对有机污染物的吸附作用及机理

生物炭指生物质在缺氧条件下燃烧或热解产生的含碳物质，其中含有炭化组分(炭黑)和非炭化组分(天然有机质)，其来源广泛(如秸秆焚烧和森林大火)，大量积累于土壤等环境中，对土壤有机污染物的迁移转化及生物有效性产生重要影响[19,65,66]。生物炭可由废弃生物质制备得到，是一种高效的土壤改良剂，不仅能保持土壤肥力和含水率，而且能增强土壤吸附固定有机污染物，以保障农产品安全[67-70]；生物炭也是能大范围推广应用的廉价土壤固碳材料，土壤藏碳、固碳成了当前减少二氧化碳排放以应对全球气候变暖的简单、经济、高效手段之一[72-74]。有关生物炭(如炭黑)的结构特征、吸附性能及其机制是当前环境化学的研究热点之一。为此，以松针和水稻秸秆作为森林和农业生物质的代表，在 100～700 ℃下热解制备生物炭(对松针标记为 P100～P700，秸秆则为 RC100～RC700)，用热重分析、元素分析、比表面积、傅里叶变换红外光谱、电镜扫描等表征其结构特征，研究了生物炭吸附水中极性和非极性有机污染物的性能及影响因素，重点探讨了生物炭的结构特征与吸附性能之间的定量关系及调控机制，试图为准确预测有机污染物的界面行为提供理论依据，同时为研发高性能环境吸附材料提供技术支撑。

3.4.1　生物炭对有机污染物的吸附性能

以非极性有机污染物萘和极性有机污染物硝基苯、间二硝基苯、对硝基甲苯为代表，比较研究了 8 个松针炭质(P100、P200、P250、P300、P400、P500、P600、P700)和 1 个活性炭(AC)对水中有机污染物的吸附性能及影响因素，绘制了等温吸附曲线(图 3-33)，发现该等温吸附曲线符合 Freundlich 方程。

由图 3-33 可得，松针炭质对水中有机污染物具有强的吸附能力，在 400 ℃前随炭化温度升高，松针炭质的吸附性能逐渐增大，即 P100＜P200＜P250＜P300＜P400。当有机污染物浓度较低时，P400＜P500；而高浓度时则为 P400＞P500，说明有多种吸附机制参与。对高温处理后的松针炭质，其吸附量大小为 P600＜P500＜P700＜AC，与样品的比表面积 SA 大小一致。P100 样品的等温吸附曲线呈线性，N 指数分别为：1.107±0.021(萘)、0.971±0.019(硝基苯)、0.983±0.016(间二硝基苯)、1.001±0.018(对硝基甲苯)，表明 P100 主要吸附机理是有机污染物分配进入吸附剂的非炭化有机质中，其分配系数(mL/g)分别为 295.4(萘)、24.58(硝基苯)、30.99(间二硝基苯)、57.71(对硝基甲苯)。对 P200～P700 样品，随炭化温度升高，N 指数逐渐降低，说明其非线性程度逐渐增加，等温吸附曲线在低浓度时呈向下凹状，在中高浓度(C_e/C_s＝0.1～0.7)呈良好的线性。低浓度时呈非线

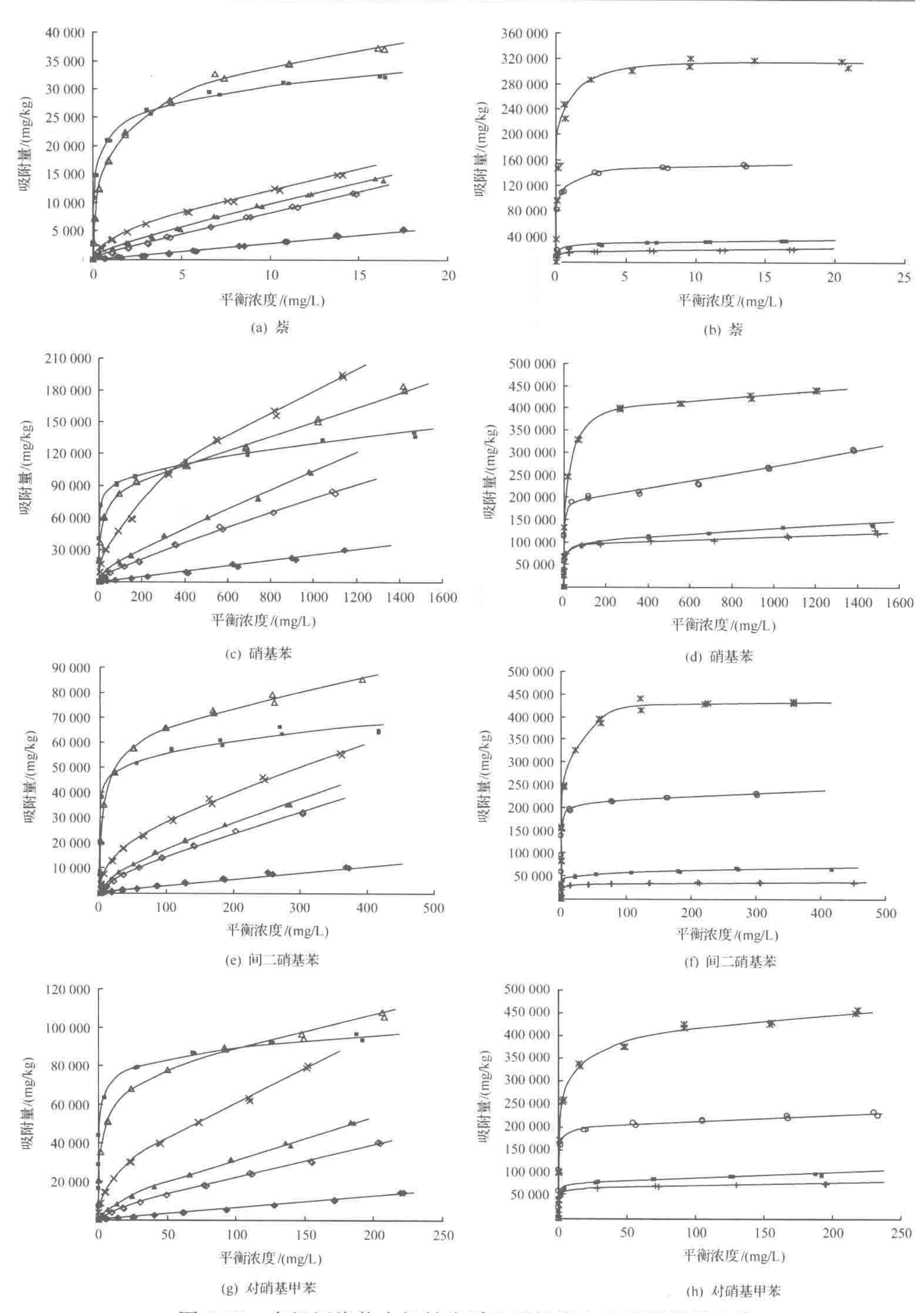


图 3-33 有机污染物在松针炭质和活性炭上的吸附等温曲线

◆P100 ◇P200 ▲P250 ×P300 △P400 ■P500 +P600 ○P700 ✱AC

性吸附，主要是由于吸附质被吸附到少量具有高比表面积炭类物质上（HSACM，如木炭类物质）或者是极性有机物与有机质中高活性位点的特殊作用。在中高浓度时，表面吸附达到饱和，生物炭上的分配作用占据主导地位，等温吸附曲线呈线性。对 P200、P250 和 P300，只在很低的浓度时表现出非线性吸附，其余部分都表现为线性吸附，主要是由于这些吸附剂含有较多的无定形物质，且比表面积很小；对 P400～P700，呈现强的非线性吸附（N<0.4），表明产生较多的 HSACM。

拟合的 Freundlich N 值随热解温度逐级发生变化，从 0.8～0.7（弱非线性），到 0.5～0.4（中等非线性），再到 0.1～0.2（极高非线性）。K_f 参数随热解温度升高而增大，这主要是由于生物炭的芳香性增加，即从“软碳”逐渐过渡为“硬碳”，比表面积增大造成的。生物炭 N 指数和回归参数 $\log K_f$ 与吸附剂的芳香性（H/C 比值）呈良好的线性相关（图 3-34）。N～H/C 原子比和 $\log K_f$～H/C 原子比的线性相关回归数据见表 3-16。生物炭 N 指数与其芳香性（H/C 原子比）呈良好的线性正相关（R^2>0.99），即芳香性越高，非线性越强。回归参数 $\log K_f$ 与 H/C 原子比呈良好的线性负相关（R^2>0.95），即 H/C 原子比越小，$\log K_f$ 则越大。由线性回归方程可预测不同炭化温度制得的生物炭的吸附性能；反之，可以从吸附参数推测环境炭黑的结构（H/C），进而估计其所经历的燃烧温度。生物炭 N 指数与其芳香性（H/C 原子比）线性回归方程的斜率在 0.7 左右，说明对不同化合物两者的变化趋势基本一致。生物炭吸附性能的规律性变化，源于结构变化而引起的分配作用和表面吸附作用的演变。

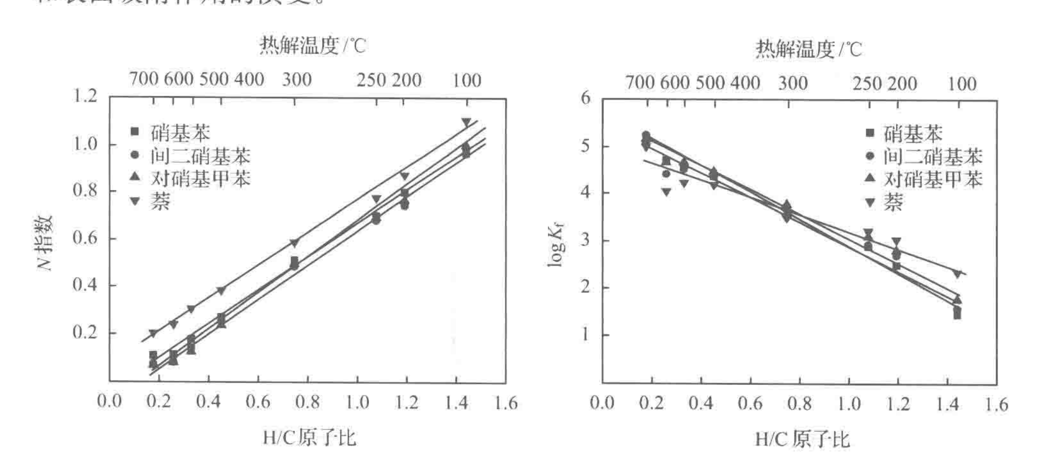


图 3-34 有机污染物的吸附回归参数（N 和 $\log K_f$）与生物炭的芳香性参数（H/C 原子比）之间的关系

表 3-16　回归参数（N 和 $\log K_f$）与生物炭的芳香性指数（H/C）线性相关回归数据

有机物	H/C 原子比～N		H/C 原子比～$\log K_f$	
	线性回归方程	相关性系数（R^2）	线性回归方程	相关性系数（R^2）
硝基苯	$y=0.703x-0.040$	0.998	$y=-2.650x+5.539$	0.992
间二硝基苯	$y=0.712x-0.075$	0.998	$y=-2.479x+5.414$	0.981
对硝基甲苯	$y=0.745x-0.094$	0.997	$y=-2.409x+5.508$	0.989
萘	$y=0.692x+0.070$	0.998	$y=-1.673x+4.880$	0.955

3.4.2　生物炭吸附有机污染物的构-效关系

研究表明[75-77]，水中有机污染物在土壤介质上的吸附作用主要包括分配作用和表面吸附作用；分配作用表现为等温吸附曲线呈线性、弱的溶质吸收、非竞争吸附，而表面吸附则为非线性、强的溶质吸收、竞争吸附。非离子有机污染物在“软碳”（无定形有机质区域）的吸附主要是分配作用，等温吸附线为线性；而在“硬碳”（致密芳香态区域）的吸附包括 Langmuir 型的表面吸附以及一些特殊作用，从而引起非线性的等温吸附线。土壤环境中普遍存在黑炭（BC）-天然有机质（NOM）复合体，BC 的孔隙很可能被 NOM 堵塞[48,78]。因此，运用双模式模型来阐述复合体吸附过程中表面吸附和分配作用共同作用的机理[78]，评价 BC 和 NOM 在总吸附中的相对贡献量[21,78]。常用方法是比较研究有机污染物在土壤中以及经过纯化处理的样品（375℃燃烧或化学提取法去除 NOM 组分）上的吸附行为，进而描述 BC 和 NOM 在总吸附中的贡献量。但是纯化预处理过程中可能改变残留组分的表面结构和极性，从而改变 BC 在复合体中的贡献[23]。同样，生物炭的炭化组分源于前驱体，BC-NOM 不能通过纯化处理（375℃热处理）分离 BC 和 NOM 来研究其结构与吸附性能。另外，在复合（BC-NOM）体系中，如何准确描述分配作用系数（K_p）一直是个难题，常采用两种方法来估算 K_p 值：①采用前驱体生物质的 K_p 代替部分炭化材料的 K_p；②采用竞争吸附实验，即利用高浓度的竞争化合物来压制表面吸附部分，使被吸附溶质的等温吸附曲线为线性，来求得 K_p。但是这些方法都存在一定的问题：第一种方法由于部分炭化材料与前驱体的结构不同，直接使用前驱体的 K_p 会导致分配作用贡献率的错误估算；第二种方法实验过程繁琐，处理中容易造成较大的误差。

采用等温吸附线分解法来定量描述有机污染物在生物炭上的分配作用和表面吸附作用的相对贡献率，可望为调控生物炭结构-吸附性能提供理论依据。4 种有机污染物在松针炭质上的等温吸附曲线可分解为分配作用和表面吸附作用两部分，即

$$Q_T = Q_P + Q_A \tag{3-21}$$

$$Q_P = K_p C_e \tag{3-22}$$

式中，Q_T、Q_P、Q_A 分别为总吸附量、由分配作用和表面吸附作用产生的吸附量，mg/g；K_p 为有机污染物在生物炭上的分配作用，mL/g；C_e 为平衡浓度，mg/L。根据表面吸附和分配作用的特征，在低浓度时有机污染物主要被吸附在表面吸附位，并随其浓度升高而快速达到饱和；而在高浓度时则主要由分配作用引起，呈线性关系。为此，在松针炭质吸附有机污染物的等温吸附线中，对高浓度范围的等温吸附曲线进行线性回归，方程如下：

$$Q_T = aC_e + b \tag{3-23}$$

式中，a、b 分别为线性回归方程的斜率和截距。由图 3-33 可得，在高浓度区域 $Q_T \sim C_e$ 呈良好的线性关系。参数 a 的物理意义为分配系数 K_p；而 b 为有机污染物在生物炭上表面吸附的饱和吸附量（Q_{max}），各吸附剂的 K_p 和 Q_{max} 见表 3-17。由方程（3-22）和方程（3-23）可得，表面吸附作用的贡献量为

$$Q_A = Q_T - Q_P = Q_T - K_p C_e \tag{3-24}$$

根据方程（3-22）和方程（3-24）绘制了分配作用和表面吸附作用对总吸附作用的相对贡献，其中对硝基甲苯的分配作用和表面吸附作用的相对贡献率见图 3-35。

表 3-17　生物炭和活性炭对水中有机污染物的分配系数和饱和表面吸附量[a]

松针炭质	萘 (2.269)[b]		硝基苯 (2.677)[b]		间二硝基苯 (1.979)[b]		对硝基甲苯 (2.450)[b]	
	K_p /(mL/g)	Q_A^{max} /(mg/g)	K_p /(mL/g)	Q_A^{max} /(mg/g)	K_p /(mL/g)	Q_A^{max} /(mg/g)	K_p /(mL/g)	Q_A^{max} /(mg/g)
P100	295.4	0	24.58	0	30.99	0	57.71	0
P200	782.8	0.329	72.6	5.908	88.61	5.655	172.4	3.685
P250	783.8	1.724	94.34	10.08	99.26	7.535	226.3	7.414
P300	785.0	4.006	129.6	51.14	109.7	17.09	369.9	20.45
P400	748.3	25.69	71.04	79.71	66.57	60.01	180.4	65.4
P500	299.5	27.4	29.58	96.63	25.11	55.23	102.8	72.37
P600	274.2	15.14	19.93	91.99	0	35.83	67.28	60.36
P700	1086	136.8	85.97	181.2	70.86	208	140	186.6
AC	—	314.3	44.41	386.3	21.58	424.5	276.6	367.4

a. 对等温吸附曲线的高浓度进行线性回归，回归方程的斜率为分配系数（K_p）；截距为最大的表面吸附量（Q_A^{max}，mg/g）。b. 括号中的数值为有机污染物基于单分子层排列的假设计算得到的理论最大表面吸附量（$Q_{A,mn}^{max}$，μmol/m²）

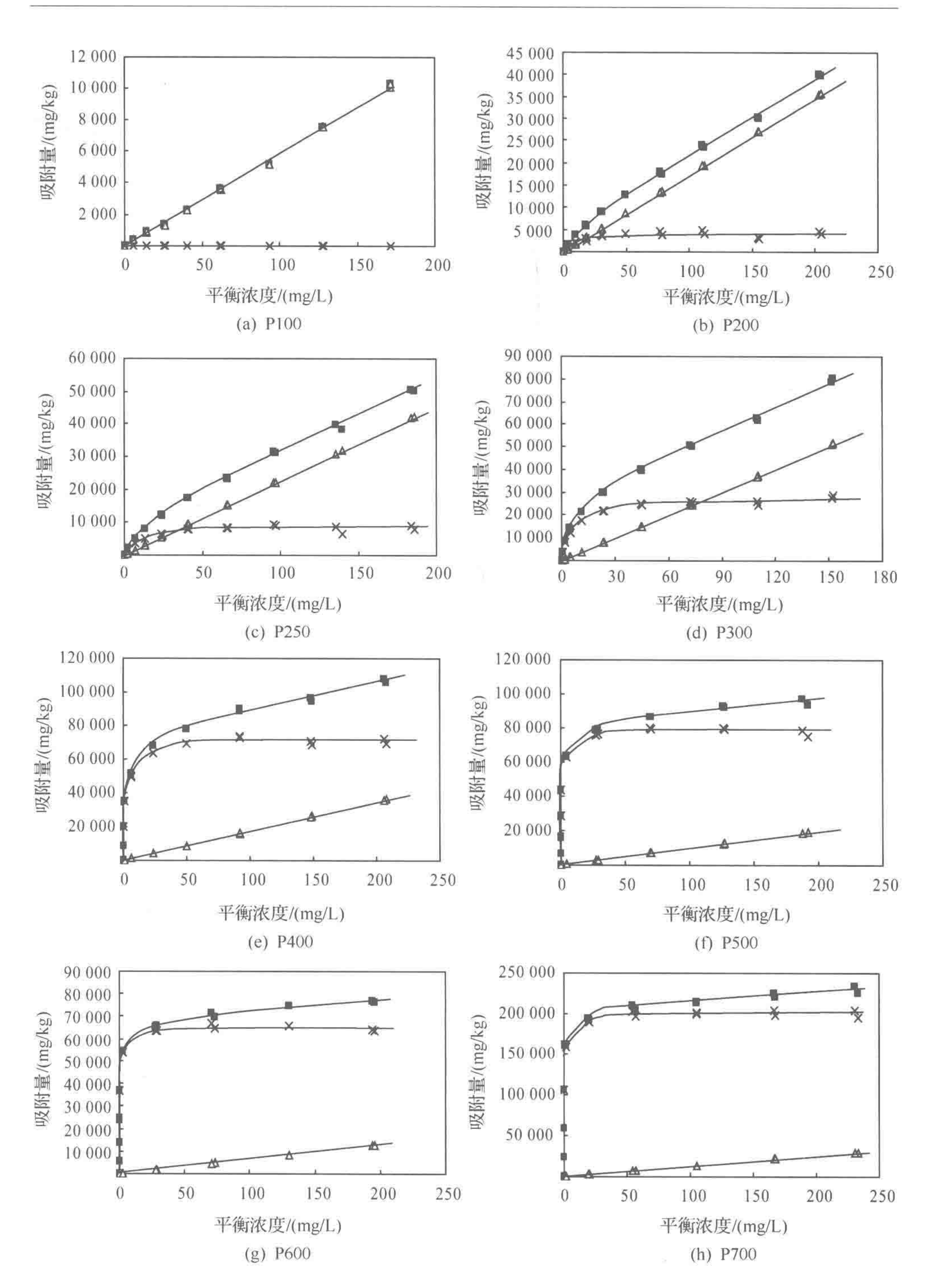


图 3-35　分配作用(△)和表面吸附(×)对对硝基甲苯在松针炭质上总吸附作用(■)的贡献量

由图 3-35 可得，松针炭质表面吸附的贡献率大小排序为：P100＜P200＜P250＜P300＜P400＜P600＜P500＜P700，与比表面积呈正相关。松针炭质 P100 的吸附机理为分配作用，几乎不存在表面吸附作用。随炭化温度升高，吸附剂(从 P200 到 P700)的表面吸附作用的贡献逐渐增大，与 SA 呈正相关。对于 P200、P250、P300 吸附剂，由分配作用与表面吸附共同作用；当有机污染物为低浓度时，表面吸附的贡献＞分配作用的贡献；而在高浓度时，则为分配作用的贡献＞表面吸附的贡献。对 P400、P500、P600、P700 吸附剂，表面吸附的贡献≫分配作用的贡献。由此可见，随着炭化温度的升高，生物炭的吸附机理从以分配作用为主(P100)逐渐过渡为以表面吸附为主(P700)。

松针炭质的分配系数 K_p 与其极性指数(O+N)/C 之间的关系见图 3-36。随着炭化温度升高，分配作用 K_p 逐渐增大，于 P300 达到最大，分别为 P100 的 2.7

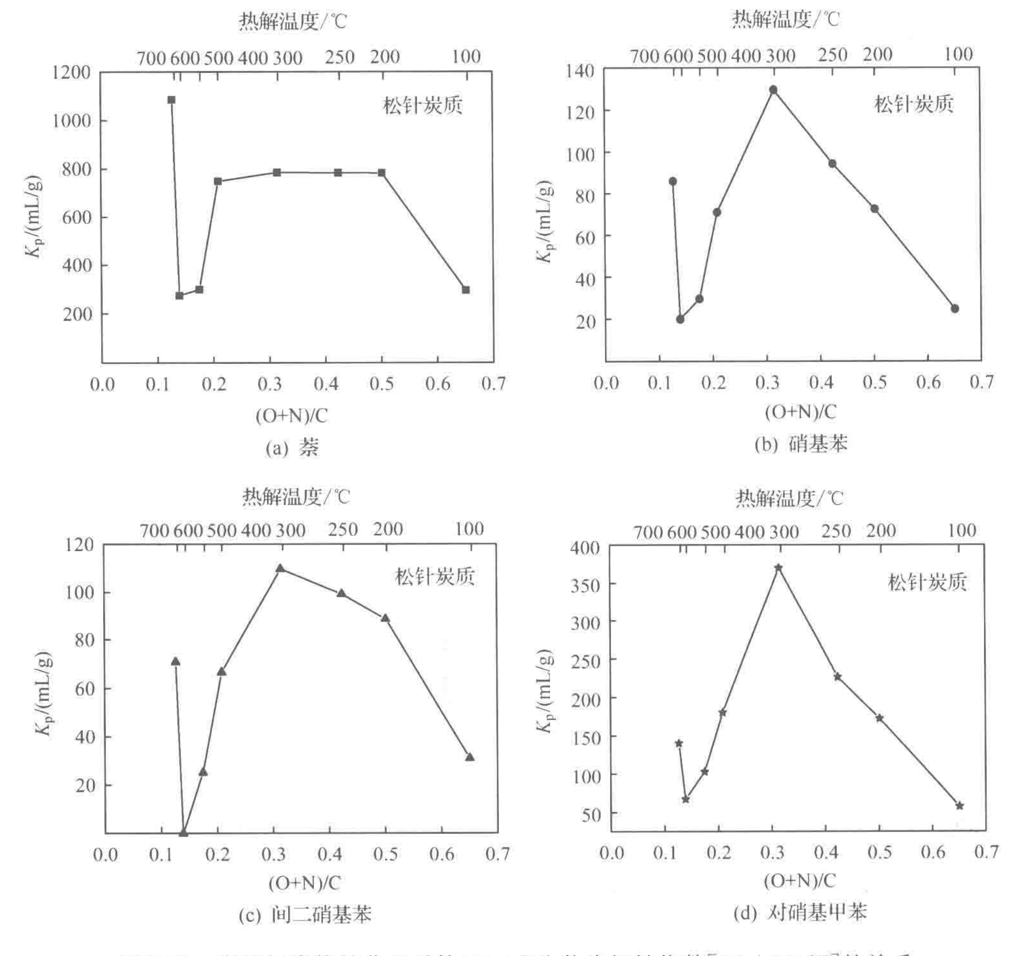


图 3-36 有机污染物的分配系数(K_p)和生物炭极性指数[(O+N)/C]的关系

倍(萘)、5.3倍(硝基苯)、3.5倍(间二硝基苯)、6.5倍(对硝基甲苯)。接着 K_p 则急剧下降,于P600达到最小,与P100相当。而对P700,K_p 又上升(大于P500和P600的 K_p)。FTIR数据(亚甲基2927 cm^{-1} 和2856 cm^{-1} 为无定形态)表明P100～P300主要分配相为聚脂类组分,其在低炭化温度阶段一直得以保存下来,极性指数降低提高了生物炭上的分配相与有机污染物的匹配性。当热解温度高于400℃时,脂类分配相被去除(亚甲基2927 cm^{-1} 和2856 cm^{-1} 消失),分配介质从"软碳"过渡到"硬碳"(H/C<0.451),分配作用随炭化温度的升高而变弱。经700℃处理后,吸附剂上的分配相应该完全被去除,K_p 增大不应为分配作用增强所致;从其低表面极性[(O+N)/C=0.127]、高比表面积(490.8m^2/g)和高芳香性(H/C=0.176)的结构特征可见,有机污染物可能在P700上发生孔隙填充(pore-filling)作用[78]。由于较强的疏水性,非极性有机污染物萘的 K_p 高于硝基苯、间二硝基苯和对硝基甲苯等极性有机污染物。

分配作用与极性指数规律性变化的原因取决于生物炭上分配介质与有机污染物的"匹配性(compatibility)"和"有效性(accessibility)"。根据"相似相溶"原理和分配作用机制,当炭化温度≤300℃时,随炭化温度升高,生物炭的非极性增强,使有机污染物与生物炭的极性更为匹配,引起分配作用增大。然而,当炭化温度≥400℃时,虽然生物炭的极性进一步降低,但此时"软碳"转化为"硬碳",引起生物炭中产生分配作用的"有效性"降低,造成300℃之后 K_p 急剧下降。

为进一步探讨表面吸附作用,计算了单位面积生物炭对水中有机污染物的饱和表面吸附的摩尔数($Q_{A,SA}^{max}$),即

$$Q_{A,SA}^{max}(\mu mol/m^2)=\frac{Q_A^{max}(mg/g)\times 1000(\mu mol/mmol)}{SA(m^2/g)\times M(mg/mmol)} \tag{3-25}$$

式中,Q_A^{max} 为最大表面吸附量,不同生物炭吸附不同有机污染物的最大表面吸附量列于表3-17;SA为生物炭的比表面积;M 为有机化合物的摩尔质量;1000为量纲换算系数。计算得到的 $Q_{A,SA}^{max}$ 值列于表3-18中。

根据有机污染物的分子结构尺寸大小,计算得其分子面积分别为0.732 nm^2(萘)、0.620 nm^2(硝基苯)、0.839 nm^2(间二硝基苯)、0.678 nm^2(对硝基甲苯)。假设有机污染物分子在吸附剂表面吸附为单分子层排布,其理论饱和表面吸附量分别为2.269 $\mu mol/m^2$(萘)、2.677 $\mu mol/m^2$(硝基苯)、1.979 $\mu mol/m^2$(间二硝基苯)、2.450 $\mu mol/m^2$(对硝基甲苯)。比较有机污染物在不同比表面积吸附剂上的实际和理论饱和吸附量(图3-37)。较低温度下炭化产物(P200、P250、P300和P400)主要为无定形介质,具有相对较高的极性,其表面吸附的贡献主要受到有机分子极性的影响,而不是有机污染物分子尺寸的影响。硝基苯、间二硝基苯和对硝基甲苯等极性分子的 Q_A^{max} 实测值均比预测值高,表明除了表面覆盖(surface coverage)外,还存在着极性有机污染物分子与无定形吸附剂表面极性官能团之间

表 3-18　生物炭和活性炭对水中有机污染物的饱和表面吸附量[a]

松针炭质	萘(2.269)	硝基苯(2.677)	间二硝基苯(1.979)	对硝基甲苯(2.450)
	$Q_{A,SA}^{max}$/(μmol/m²)	$Q_{A,SA}^{max}$/(μmol/m²)	$Q_{A,SA}^{max}$/(μmol/m²)	$Q_{A,SA}^{max}$/(μmol/m²)
P100	0	0	0	0
P200	0.41	7.72	5.41	3.15
P250	1.41	8.60	4.71	5.68
P300	1.57	20.8	5.10	7.49
P400	1.78	5.76	3.18	4.24
P500	0.90	3.32	1.39	2.23
P600	0.57	3.62	1.03	2.13
P700	2.17	3.00	2.52	2.77
AC	2.37	3.03	2.44	2.59

a. 括号中的数值为有机污染物基于单分子层排列的假设计算得到的理论最大表面吸附量($Q_{A,mn}^{max}$，μmol/m²)

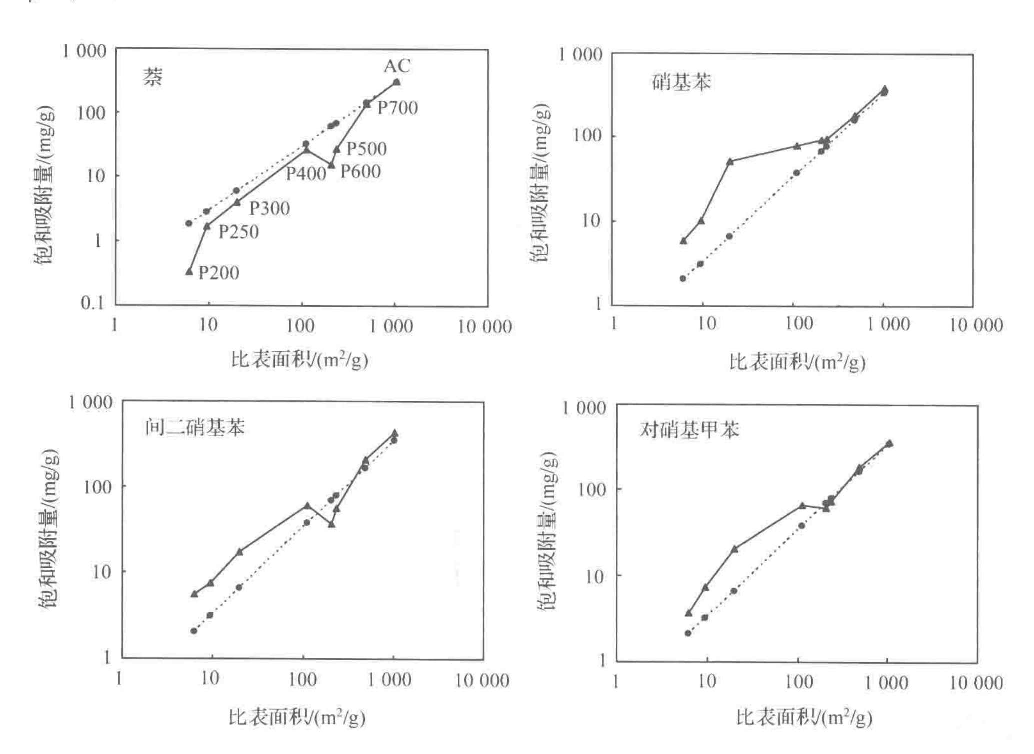


图 3-37　生物炭与活性炭的实际最大吸附量(▲)和理论最大吸附量(●)与 N_2-BET 比表面积的关系

的特殊作用。另外,非极性有机物萘的 Q_A^{max} 实测值比预测值低,可能因为水在极性表面上对非极性有机物的强烈竞争作用。这些现象表明,表面吸附为表面极性选择(polarity-selective)作用,而不是孔隙大小选择(porosity-selective)作用。与前几个样品不同的是,P500 和 P600 表面吸附的贡献主要受到有机污染物分子尺寸的影响而不是分子极性。硝基苯和对硝基甲苯具有相对较小的分子体积,其 Q_A^{max} 实测值与理论预测值相当(图 3-37),而分子体积较大的有机污染物(萘和间二硝基苯)的 Q_A^{max} 实测值却比预测值低。这种限制性吸附现象主要取决于可接近性微孔的体积(分子筛效应)而不是颗粒内表面积大小。对于 P700 和 AC,4 种有机污染物的 Q_A^{max} 实测值均与预测值相当,表明 P700 和 AC 的孔隙对这些有机污染物分子都可接近,表面特性(低极性和高致密性)对有机污染物不具有选择性。这种非选择效应主要由于表面极性很低[O/C=0.116 (P700) 和 0.175(AC)],且孔体积比较大。

3.5　纳米颗粒对有机污染物的吸附作用及机理

随着纳米科技的迅猛发展及纳米材料的广泛应用,各种人工合成的纳米颗粒进入环境[23]。由于纳米颗粒独特的物理化学性质,并具有一定的生物毒性,影响生态安全。同时,纳米颗粒与共存有机污染物等相互作用,影响自身和有机污染物的生态效应,如通过吸附有机污染物影响其迁移转化和生物有效性[24]。纳米颗粒也会与环境中普遍存在的有机质和表面活性剂结合形成有机复合纳米颗粒[58],进一步影响有机污染物的环境行为和生物效应。为此,笔者等率先研究了典型纳米颗粒(碳纳米管及氧化物纳米颗粒)和有机复合纳米颗粒对 PAHs、酚类、胺类等有机污染物吸附性能的影响及机理。

3.5.1　有机污染物在碳纳米颗粒上吸附-脱附行为及机理

1. 碳纳米颗粒对有机污染物的吸附行为

碳纳米颗粒包括富勒烯(Fullerene)、单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT),结构见图 3-38。富勒烯只有外表面可吸附污染物。单壁碳纳米管不仅外表面可吸附,而且内腔空间可吸附。多壁碳纳米管除了外表面和内腔空间可吸附,还存在壁间空间可吸附。

研究了萘、菲和芘在富勒烯、单壁碳纳米管和 4 种多壁碳纳米管上的吸附行为[24,80-82],发现吸附等温线为非线性(图 3-38),符合波拉尼(Polanyi)吸附势理论,可以用 Dubinin-Ashtakhov (DA)模型描述:

$$\log q_e = \log Q^0 - (\varepsilon/E)^b \tag{3-26}$$

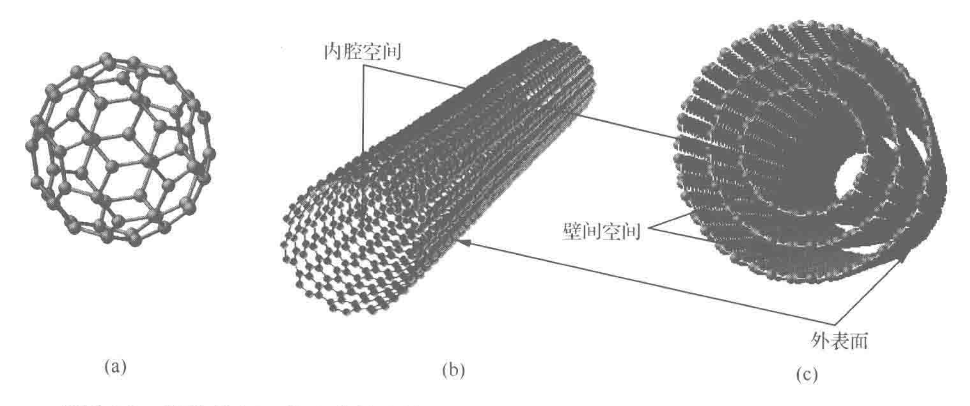


图 3-38　富勒烯(a)、单壁碳纳米管(b)和多壁碳纳米管(c)单体的几何结构示意图

式中，q_e 为平衡吸附量，mg/g；Q^0 为饱和吸附容量，mg/g；ε 为有效吸附潜力，$\varepsilon=RT\ln(C_e/C_s)$，kJ/mol；$C_e$ 为化合物的平衡浓度，mg/L；C_s 为化合物的水中溶解度，mg/L；R 为摩尔气体常量，8.314×10^{-3} kJ/(mol・K)；T 为热力学温度，K；E 为吸附作用力相关的回归参数，kJ/mol；b 为回归参数。

萘、菲和芘在碳纳米管(MWCNT15)上的吸附能力：萘<菲<芘，与其水溶解度呈负相关，与 K_{ow} 呈正相关[图 3-39(a)]，表明有机污染物疏水性在碳纳米管吸附中有重要影响。发现菲在 6 种碳纳米颗粒上的吸附容量 Q^0 与纳米颗粒的表面积呈正相关。有机污染物主要吸附在碳纳米颗粒的外表面，一个重要证据是 N_2 测得的表面积主要为外表面积，而几乎不存在内表面积(表 3-19)。主要原因为富勒烯没有内部空腔(图 3-38)，单壁和多壁碳纳米管的内空腔可能被纳米管的残留

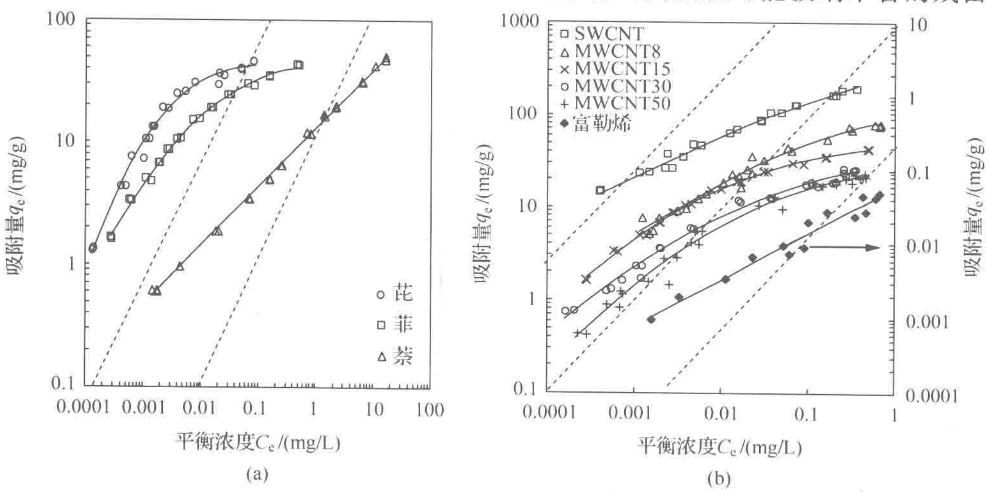


图 3-39　DA 模型拟合的萘、菲和芘在 MWCNT15(a)及菲在 SWCNT、MWCNTs 和富勒烯(b)上的吸附等温线

催化剂特别是无定形碳等杂质堵塞而无法进入，而多壁碳纳米管的壁间层间距较小(0.335 nm)[83]，N_2 分子(0.354 nm)以及具有更大分子尺寸的有机污染物分子无法进入。

表 3-19　碳纳米颗粒结构性质[a]

纳米颗粒	外径 /nm	内径 /nm	纯度 /%	C 含量 /%	总表面积[b] /(m^2/g)	外表面积[b] /(m^2/g)	中孔体积[b] /(cm^3/g)	微孔体积[b] /(cm^3/g)
SWNT	1～2	0.8～1.6	90+	96.3	541	500	0.820	0.201
MWNT8	<8	2～5	95+	97.5	348	348	0.689	0.127
MWNT15	8～15	3～5	95+	99.8	174	174	0.597	0.0677
MWNT30	20～30	5～10	95+	98.4	107	107	0.278	0.0391
MWNT50	30～50	5～15	95+	97.4	94.7	94.7	0.217	0.0364
富勒烯	～1.0	～0.35	99.5+	—	7.21	—	—	0.00220

a. 碳纳米管长度在 10～50 μm。

b. 总表面积、外表面积、中孔体积和微孔体积分别用 BET、*t*-plot、BJH 和 DR 方法从 N_2 吸附等温线计算得到；引自 Ismail 和 Rodgers[84]

在此基础上，进一步研究了苯酚等 7 种酚类化合物和苯胺等 5 种胺类化合物在多壁碳纳米管(MWCNT15)上的吸附等温线(图 3-40)。发现这些有机污染物在碳纳米材料上的吸附也符合 Polanyi 吸附势理论，吸附等温线可用 Dubinin-Ashtakhov (DA)模型描述。同时，研究发现不同有机污染物的饱和吸附容量 Q^0 基本为常数(图 3-41)，吸附等温线参数 E 和 b 存在线性正相关(图 3-41)。研究证明了 PAHs、酚类和胺类等有机污染物在碳纳米材料上的吸附与其分子的 π 极化能力(π^*)、给氢键能力(α_m)和疏水作用有关，通过多元线性回归统计，建立了吸附等温线参数 E 值与有机污染物的这些作用力参数间的定量关系($R^2=0.785$)[式(3-27)]，能很好地预测不同有机物在碳纳米材料上的吸附行为[81]。

$$E = 11.58(\pm 2.03)\times\alpha_m + 8.15(\pm 3.64)\times\pi^* + 5.50(\pm 3.42) \qquad (3\text{-}27)$$

式中，α_m 为有机污染物给氢键能力参数，π^* 为有机污染物 π 极化能力参数，常数 5.50(理论值为 5.71)表示疏水作用导致的作用力大小。

碳纳米颗粒在合成、纯化、氧化等生产过程中及排放到环境后，表面会被氧化而带大量如—OH，—C=O 和—COOH 等含氧功能团。碳纳米颗粒的表面氧化会改变其吸附有机污染物的性能[23,85]。为此，研究了不同氧化程度的 4 种多壁碳纳米管(表 3-20)对萘等非极性有机污染物和不同极性有机污染物如硝基苯类(硝基苯、二硝基苯和三硝基苯)、硝基酚、硝基胺、氯酚和氯胺(化合物性质见表 3-21)吸附的影响[82]。研究发现，这些有机污染物在碳纳米材料上的吸附也符合 Polanyi 吸附势理论，吸附等温线可用 Dubinin-Ashtakhov(DA)模型描述(表 3-22)。

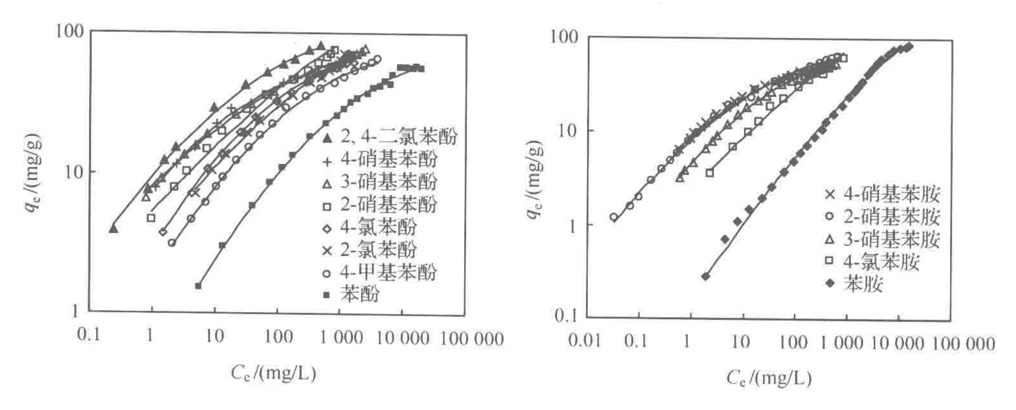


图 3-40　酚类和胺类化合物在碳纳米管 MWCNT15 上的吸附等温线

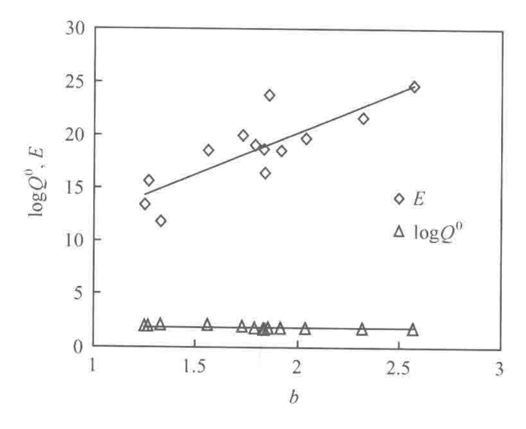


图 3-41　b 和 E、$\log Q^0$ 的相关关系

表面氧化降低了碳纳米管对水中非极性和极性有机污染物的吸附，比表面积标化后的碳纳米管对有机污染物吸附量（Q^0_{SA}）随碳纳米材料表面氧含量增加而降低（表 3-22）。但是，表面氧化并不能影响有机污染物与碳纳米管之间的吸附作用力大小（E 值，表 3-22）。对某个化合物，比表面积标化后碳纳米管对有机污染物吸附量（Q^0_{SA}）与碳纳米管的表面总官能团量（$N_{\text{acidic groups}}$，mmol/g，表 3-20）呈线性负相关：

$$Q^0_{SA} = S \times N_{\text{acidic groups}} + C \tag{3-28}$$

回归得到的各个化合物 S 和 C 值见表 3-23。探明其主要机理为：表面氧化会增强碳纳米管表面的亲水性，水分子的竞争吸附作用使有机污染物在碳纳米管上的比表面积标化饱和吸附量降低[82]。另外，回归得到的各有机污染物 S 值与其吸附作用力大小（E 值）呈直线正相关（图 3-42）：

$$S = 0.0301(\pm 0.0063) \times E - 0.943(\pm 0.109) \quad R^2 = 0.741 \tag{3-29}$$

该直线正相关，表明与碳纳米管表面亲和力越大的有机分子的比表面积标化饱和吸附量下降程度越低。

表 3-20　碳纳米颗粒的性质

名称	表面碳和氧原子百分含量		表面含氧功能团浓度/(mmol/g)				表面积/(m^2/g)	中孔体积/(cm^3/g)	微孔体积/(cm^3/g)
	C/%	O/%	羟基	羧基	羰基	合计			
G-MWCNTs	100	ND[a]	0.009	0.012	ND	0.021	114	0.475	0.046
P-MWCNTs	98.1	1.9	ND	0.018	0.010	0.028	127	0.588	0.050
COOH-MWCNTs	94.0	6.0	0.079	0.138	0.038	0.255	161	0.665	0.064
HO-MWCNTs	93.6	6.4	0.139	0.158	0.085	0.382	230	0.850	0.088

a. ND：未检出

表 3-21　有机化合物的理化性质

名称	C_s[a]	M_W[b]	λ_{max}[c]	MP[e]	pK_a^f	$V_I/100$[g]	π^*[h]	β_m^i	α_m^j
萘	31.7	128.20	280/328[d]	80.2	—	0.753	0.7	0.15	0.00
硝基苯	1 936	123.11	269	5.7	—	0.631	1.01	0.30	0.00
1,2-二硝基苯(1,2-DNB)	133	168.11	255	117	—	0.733	1.42	0.37	0.00
1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	574.9	168.11	242	89	—	0.733	1.30	0.46	0.00
1,4-二硝基苯(1,4-DNB)	69	168.11	266	174	—	0.733	1.31	0.46	0.00
1,3,5-三硝基苯(TNB)	278	213.11	228	121.5	—	0.851	1.63	0.61	0.00
4-硝基苯酚(4-NP)	16 000	139.11	317	113	7.15	0.685	1.01	0.32	0.93
4-硝基苯胺(4-NA)	600	138.13	380	146	1.00	0.685	0.91	0.46	0.47
4-氯苯酚(4-CP)	26 300	128.56	225	42.8	9.38	0.625	0.72	0.23	0.67
4-氯苯胺 (4-CA)	2 755	128.58	238	72.5	4.15	0.653	0.73	0.40	0.31

a. C_s：水溶解度(mg/L)；b. M_W：分子量(g/mol)；c. λ_{max}：测定紫外吸收波长 (nm)；d. 萘测定荧光吸收和发射波长分别为 280 nm 和 328 nm；e. MP：熔点(℃)；f. pK_a：离解常数；g. V_I：内分子摩尔体积(mL/mol)；h. π^*：极性极化参数；i. β_m：氢键接受能力参数；j. α_m：氢键给予能力参数

表 3-22　DA 模型拟合得到的吸附等温线参数

化合物	MWCNTs	Q^0/(mg/g)	E/(kJ/mol)	b	R^2	MWSE[a]	N[b]	Q_{SA}^0[c]/(mg/m^2)
萘	G-MWCNTs	45.7±1.0	11.4±0.3	1.05±0.06	0.996	0.002 08	17	0.401
	P-MWCNTs	47.9±1.1	11.4±0.4	1.01±0.06	0.994	0.001 71	17	0.377
	COOH-MWCNTs	42.7±1.1	11.8±0.4	1.03±0.06	0.993	0.001 73	17	0.265
	HO-MWCNTs	49.0±1.0	12.4±0.4	1.01±0.07	0.994	0.000 859	16	0.213

续表

化合物	MWCNTs	Q^0 /(mg/g)	E /(kJ/mol)	b	R^2	MWSE[a]	N[b]	Q^0_{SA} [c] /(mg/m²)
硝基苯	G-MWCNTs	67.6±1.1	14.3±0.3	1.41±0.13	0.989	0.005 78	16	0.593
	P-MWCNTs	77.6±1.0	13.8±0.3	1.33±0.05	0.997	0.004 34	18	0.611
	COOH-MWCNTs	83.2±1.1	12.5±0.4	1.21±0.06	0.996	0.005 23	18	0.517
	HO-MWCNTs	85.1±1.1	13.8±0.4	1.25±0.08	0.994	0.005 05	17	0.370
1,2-DNB	G-MWCNTs	45.7±1.0	11.2±0.1	1.62±0.01	0.998	0.001 1	19	0.401
	P-MWCNTs	49.0±1.0	11.6±0.1	1.52±0.04	0.999	0.000 98	19	0.386
	COOH-MWCNTs	40.7±1.0	10.7±0.0	1.50±0.02	1.000	0.0003 28	19	0.253
	HO-MWCNTs	46.8±1.0	12.2±0.1	1.55±0.04	0.999	0.000 906	19	0.203
1,3-DNB	G-MWCNTs	47.9±1.0	19.4±0.6	2.02±0.20	0.989	0.002 49	13	0.420
	P-MWCNTs	52.5±1.0	19.0±0.1	1.94±0.08	0.997	0.001 64	16	0.413
	COOH-MWCNTs	49.0±1.0	16.7±0.1	1.84±0.06	0.998	0.001 07	17	0.304
	HO-MWCNTs	57.5±1.0	18.4±0.1	1.92±0.06	0.999	0.001 19	16	0.250
1,4-DNB	G-MWCNTs	39.8±1.0	13.4±0.2	1.69±0.09	0.996	0.000 89	16	0.349
	P-MWCNTs	38.9±1.0	14.3±0.1	1.79±0.06	0.998	0.000 87	19	0.306
	COOH-MWCNTs	33.1±1.0	13.4±0.1	1.59±0.04	0.999	0.000 477	19	0.206
	HO-MWCNTs	39.8±1.0	14.6±0.1	1.64±0.03	0.999	0.000 336	19	0.173
TNB	G-MWCNTs	31.6±1.0	22.0±0.6	2.15±0.15	0.996	0.000 903	12	0.277
	P-MWCNTs	35.5±1.0	21.8±0.2	2.11±0.07	0.998	0.000 843	14	0.279
	COOH-MWCNTs	31.6±1.0	18.5±0.2	1.63±0.07	0.997	0.002 19	16	0.196
	HO-MWCNTs	37.2±1.0	20.1±0.1	1.88±0.03	0.999	0.000 448	15	0.162
4-NP	G-MWCNTs	47.9±1.0	25.4±0.5	2.18±0.20	0.992	0.001 92	14	0.420
	P-MWCNTs	55.0±1.0	24.6±0.2	2.23±0.13	0.996	0.002 62	16	0.433
	COOH-MWCNTs	63.1±1.0	23.6±0.2	2.07±0.10	0.997	0.002 06	16	0.392
	HO-MWCNTs	77.6±1.0	23.7±0.2	2.08±0.09	0.998	0.001 86	16	0.337
4-NA	G-MWCNTs	38.0±1.0	19.7±0.3	1.89±0.10	0.996	0.000 916	14	0.333
	P-MWCNTs	42.7±1.0	19.1±0.2	1.75±0.08	0.997	0.001 54	16	0.336
	COOH-MWCNTs	47.9±1.0	18.6±0.1	1.79±0.06	0.999	0.000 942	16	0.297
	HO-MWCNTs	53.7±1.0	19.0±0.1	1.88±0.05	0.999	0.000 902	16	0.233
4-CP	G-MWCNTs	45.7±1.0	21.8±0.1	2.57±0.06	0.999	0.000 816	17	0.401
	P-MWCNTs	56.2±1.0	21.3±0.1	2.31±0.06	0.999	0.000 888	17	0.443
	COOH-MWCNTs	60.3±1.0	21.3±0.1	2.23±0.06	0.999	0.001 13	17	0.374
	HO-MWCNTs	72.4±1.0	21.6±0.1	2.29±0.04	1.000	0.000 644	17	0.315

续表

化合物	MWCNTs	Q^0 /(mg/g)	E /(kJ/mol)	b	R^2	MWSE[a]	N[b]	Q^0_{SA}[c] /(mg/m²)
4-CA	G-MWCNTs	69.2±1.0	12.4±0.1	1.29±0.03	0.999	0.001 24	17	0.607
	P-MWCNTs	83.2±1.0	12.3±0.2	1.19±0.03	0.999	0.001 07	17	0.655
	COOH-MWCNTs	75.9±1.0	13.8±0.1	1.26±0.02	0.999	0.000 706	17	0.471
	HO-MWCNTs	83.2±1.0	14.0±0.1	1.33±0.02	1.000	0.000 613	17	0.362

a. MWSE：平均标准方差；b. N：实验数据量 . c. Q^0_{SA}：表面积标化饱和吸附量

表 3-23　吸附容量和总含氧酸性功能团含量间的直线回归参数

化合物	S	C	R^2
萘	−0.522±0.046	0.408±0.009	0.978
硝基苯	−0.592±0.127	0.624±0.029	0.916
1,2-DNB	−0.547±0.039	0.405±0.009	0.990
1,3-DNB	−0.470±0.011	0.427±0.003	0.999
1,4-DNB	−0.454±0.077	0.336±0.018	0.945
TNB	−0.333±0.014	0.286±0.003	0.996
4-NP	−0.228±0.049	0.435±0.011	0.915
4-NA	−0.258±0.053	0.344±0.012	0.922
4-CP	−0.279±0.082	0.431±0.019	0.853
4-CA	−0.705±0.091	0.638±0.019	0.953

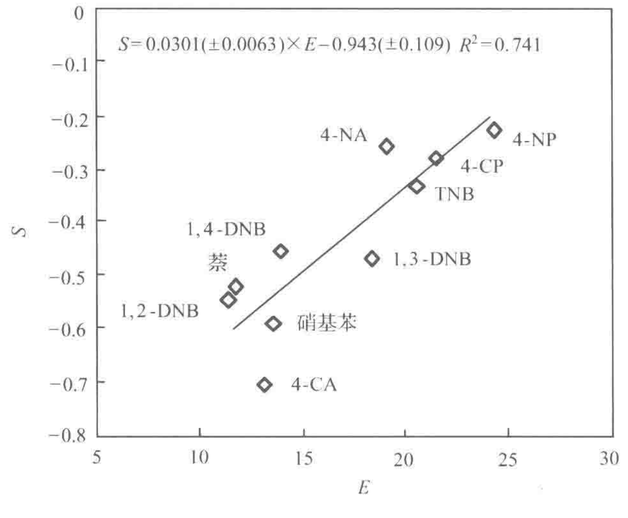


图 3-42　S 和 E 间的经验关系

2. 有机污染物在碳纳米颗粒上的脱附行为

研究了非极性 PAHs(萘、菲和芘)在富勒烯、单壁碳纳米管和 4 种多壁碳纳米管上的脱附行为[80,86]，发现它们在碳纳米管上的吸附几乎没有脱附滞后现象，而在富勒烯上的脱附则有明显滞后性(图 3-43)。该现象源于碳纳米管和富勒烯几

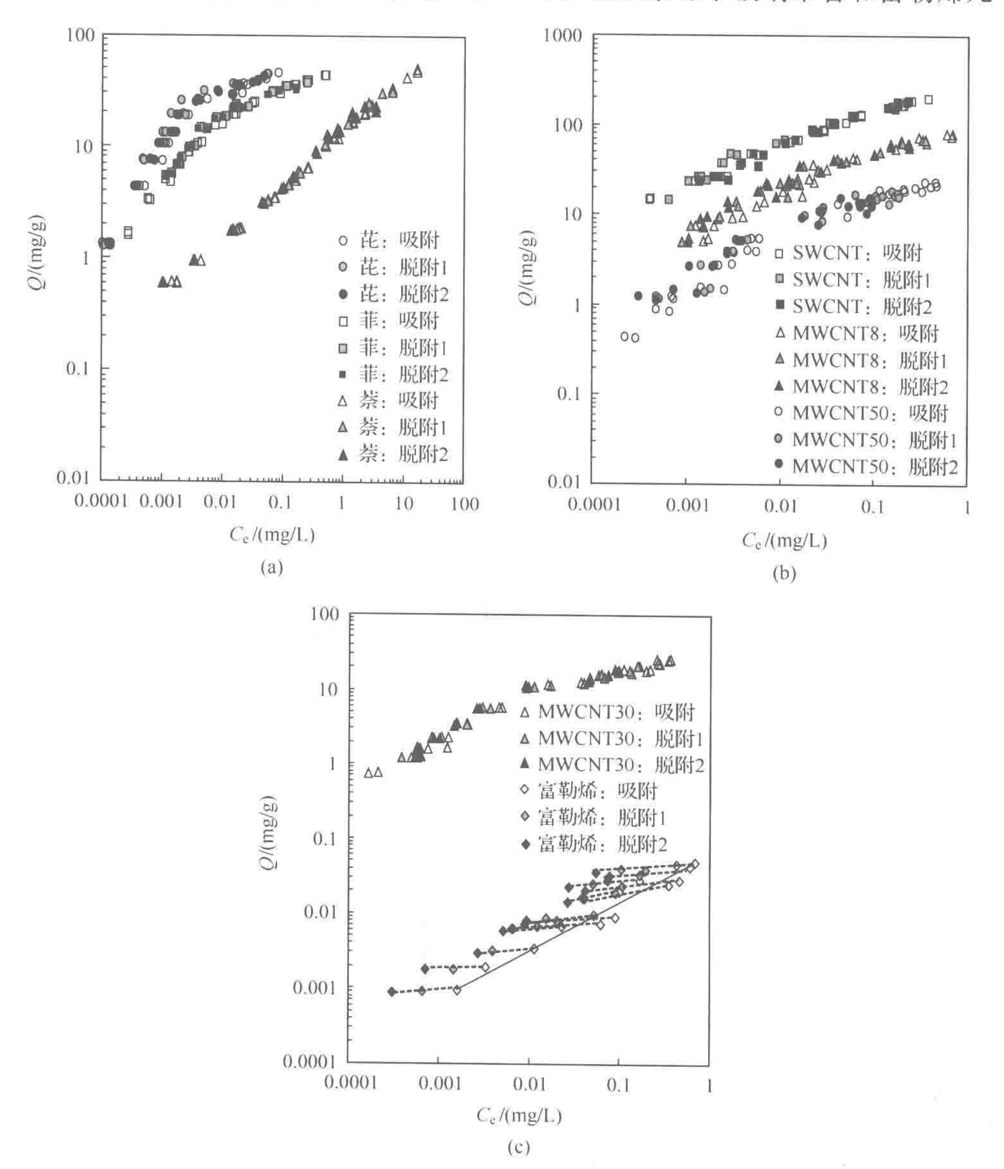
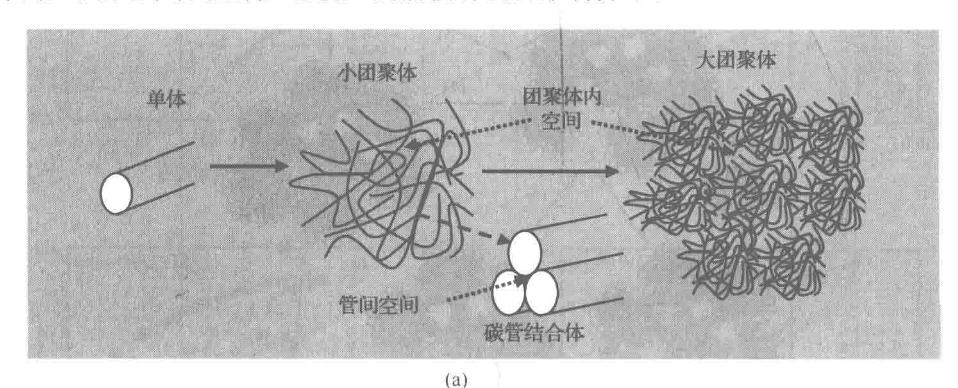


图 3-43　PAHs 在碳纳米材料上的吸附-脱附等温线

何形状及纳米颗粒团聚重排的差异：圆柱形碳纳米管导致其在团聚和团聚体重排过程中难以形成管间的封闭空隙[图 3-44(a)]，而球形富勒烯则在其团聚和团聚体重排过程中能形成封闭空隙[图 3-44(b)]。因此，在有机污染物吸附和脱附过程中，球形富勒烯通过其团聚和团聚体重排形成的封闭空隙会捕获有机污染物分子进入它们的聚合体封闭空隙内，导致脱附滞后性差异(图 3-45)；而碳纳米管团聚体内无法形成封闭空隙，也就无法捕获有机污染物分子。



(a)

(b)

图 3-44　碳纳米管(a)和富勒烯(b)团聚过程示意图

进一步研究了硝基苯类、酚类和苯胺类等极性有机污染物在表面氧化和未氧化碳纳米管上的脱附行为。发现苯胺类化合物特别是苯胺和 4-甲基苯胺在氧化碳纳米管材料上存在显著的脱附滞后性(图 3-46)，但硝基苯类和酚类化合物在表面氧化和未氧化的碳纳米管材料上均不存在明显的脱附滞后性(图 3-47)。而且，苯胺和 4-甲基苯胺的脱附滞后程度随碳纳米管表面氧化程度的增加而变大(图 3-46)，随反应温度的升高而增大(图 3-48)。由于硝基苯类和酚类化合物在碳纳米材料上的吸附作用主要为疏水作用、π-π 共轭作用和氢键作用，因此，这些作用力不会导致有机污染物脱附的滞后。苯胺类化合物除了疏水作用、π-π 共轭作用和氢键作用外，由于其分子结构含—NH_2 功能团，会和碳纳米材料表面含氧功能团形成酰胺化反应(amidation reaction)；由于酰胺化反应是一个不可逆的吸热亲核

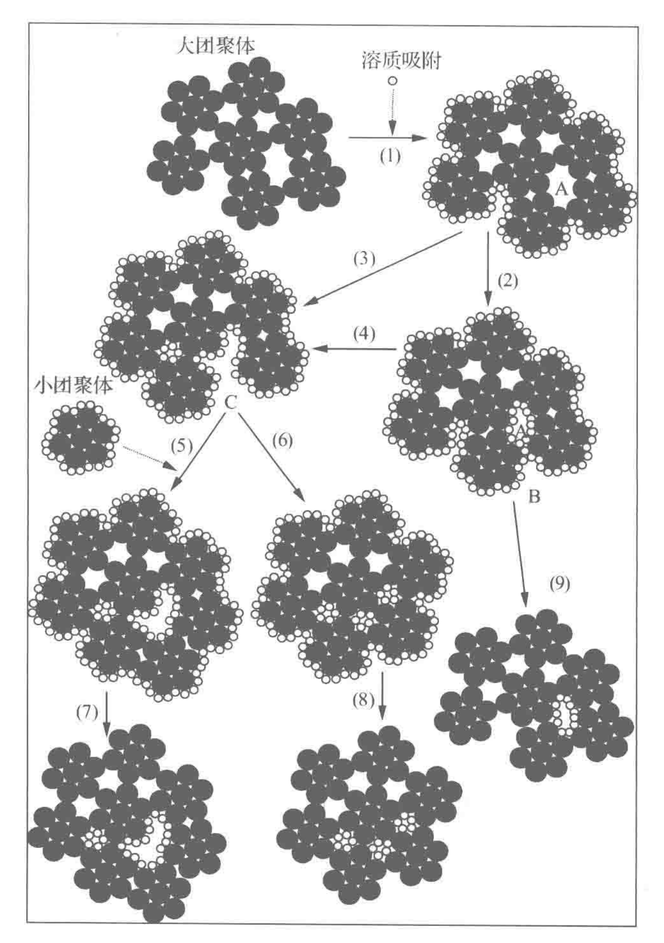


图 3-45　PAHs 在富勒烯上吸附-脱附过程导致脱附滞后现象分解

(1)吸附；(2) 渗透进空间 A；(3) 重排导致空间 A 被打开；(4) 在位点 B 变形导致空间 A 被打开；(5) 在位点 C 通过结合新的小团聚体而重排；(6) 在位点 C 重排；(7)、(8)和(9) 脱附，部分 PAHs 分子被捕获在封闭空间内

取代反应，这是导致苯胺类化合物脱附滞后的主要原因。热力学研究也证明了苯胺和 4-甲基苯胺在氧化碳纳米材料上的吸附是一个吸热反应(如图 3-48 所示，苯胺的吸附随着温度升高而增加)，而其他化合物则是放热反应，说明了酰胺化反应的存在。带消电子基团(如—NO_2 和—Cl)的苯胺类化合物，由于消电子基团(如—NO_2 和—Cl)能削弱—NH_2 功能团的亲核能力，因此使这些化合物的吸附为放热反应(如图 3-49 所示，4-硝基苯胺的吸附随着温度的升高而增加)，其脱附滞后性也不明显。

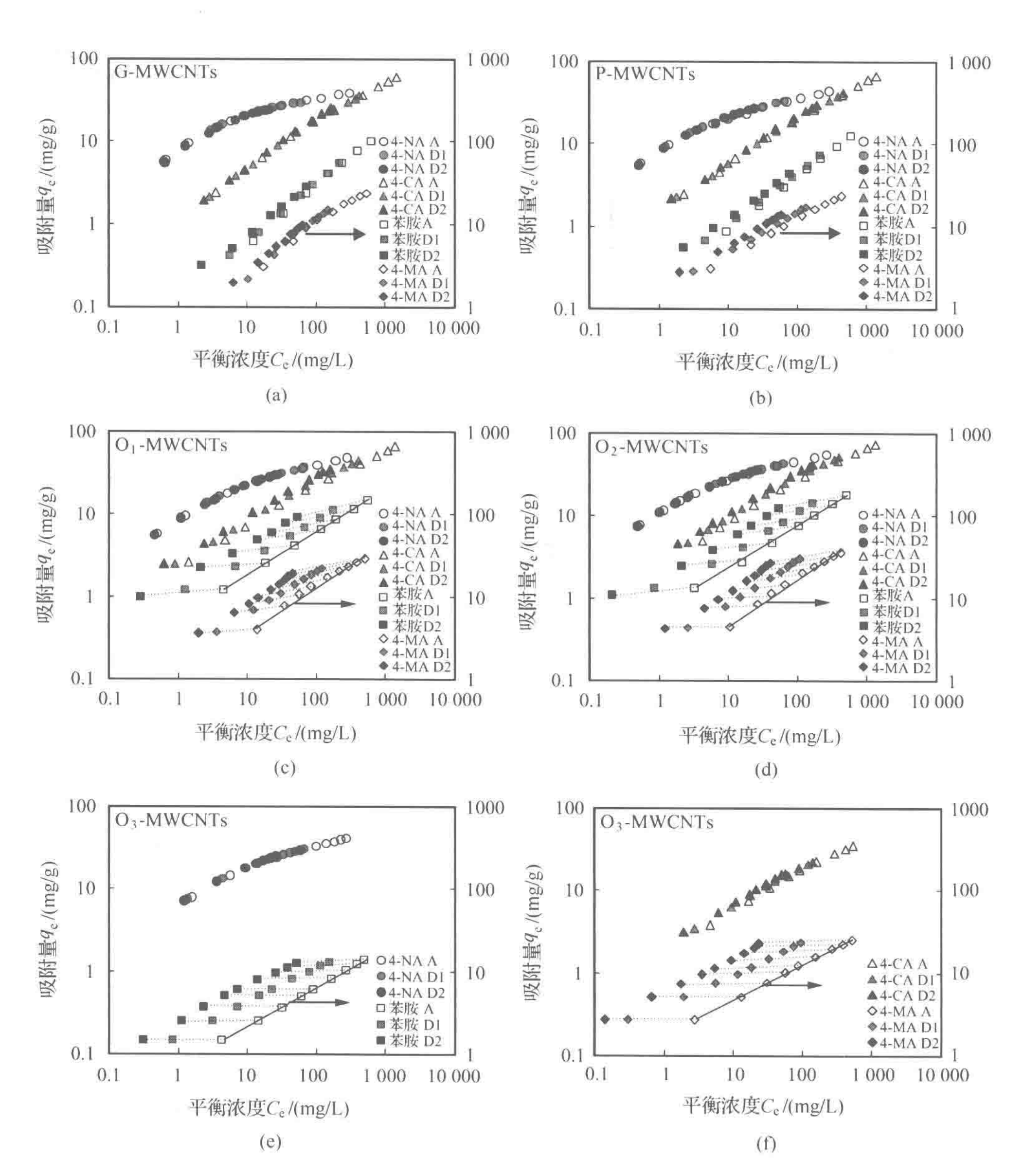
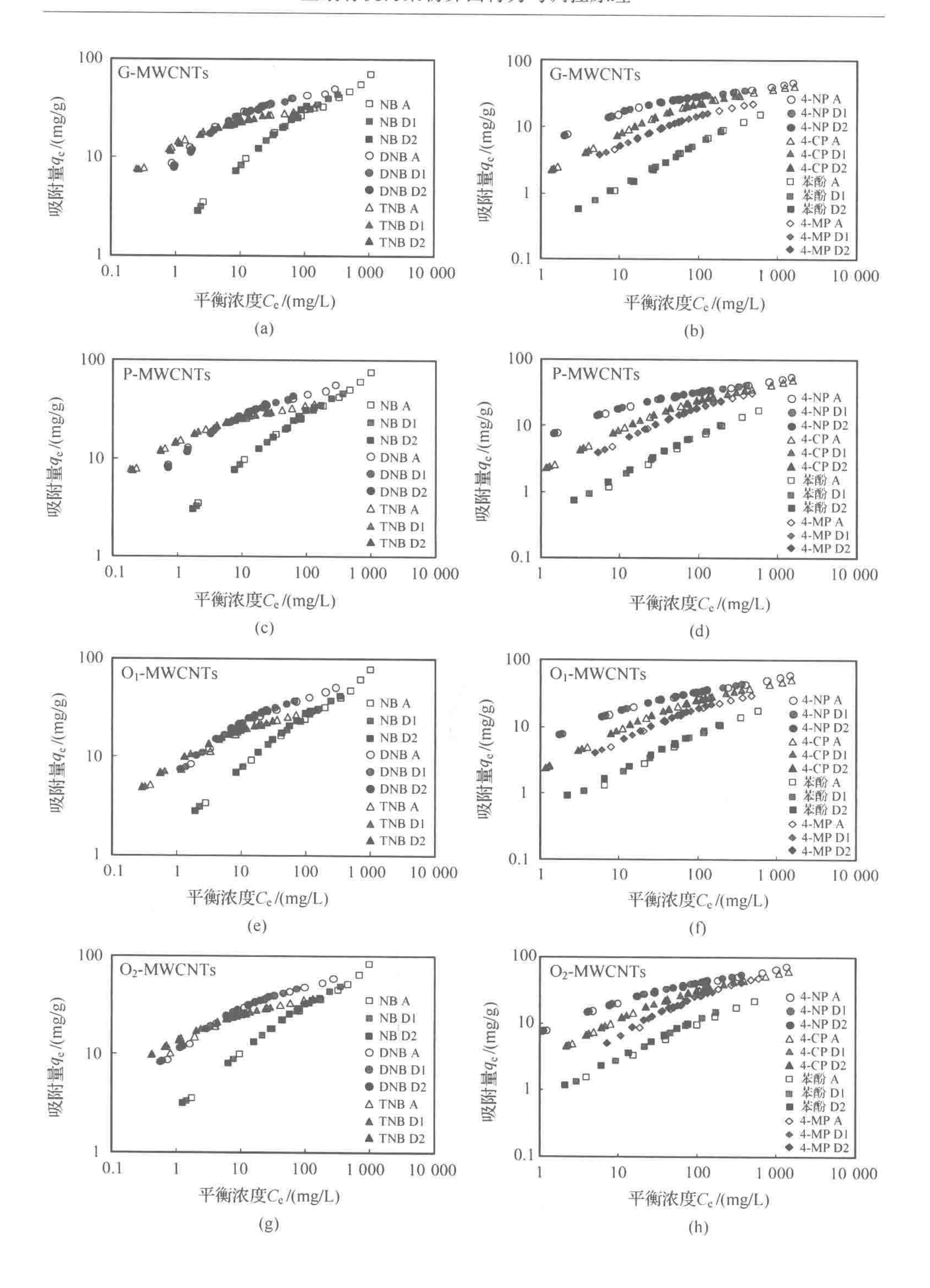


图 3-46　苯胺类化合物在 G-MWCNTs(a)，P-MWCNTs (b)，O_1-MWCNTs (c)，O_2-MWCNTs (d)和 O_3-MWCNTs (e, f)上的吸附-脱附等温线

缩写：吸附(A)，第一次脱附(D1)，第二次脱附(D2)，4-硝基苯胺(4-NA)，4-氯苯胺(4-CA)，4-甲基苯胺(4-MA)



G-MWCNTs
P-MWCNTs
O1-MWCNTs
O2-MWCNTs
吸附量q_e/(mg/g)
平衡浓度C_e/(mg/L)
NB A
NB D1
NB D2
DNB A
DNB D1
DNB D2
TNB A
TNB D1
TNB D2
4-NP A
4-NP D1
4-NP D2
4-CP A
4-CP D1
4-CP D2
苯酚 A
苯酚 D1
苯酚 D2
4-MP A
4-MP D1
4-MP D2
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)

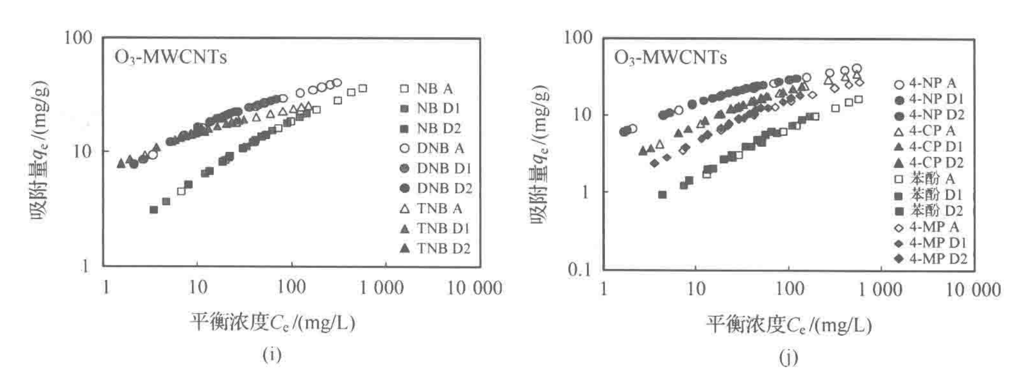


图 3-47　硝基苯和苯酚类化合物在 G-MWCNTs(a, b), P-MWCNTs(c, d), O_1-MWCNTs(e, f), O_2-MWCNTs (g, h)和 O_3-MWCNTs(i, j)上的吸附-脱附等温线

缩写：吸附(A),第一次脱附(D1),第二次脱附(D2),硝基苯(NB),1,3-硝基苯(DNB),1,3,5-硝基苯(TNB),4-硝基苯酚(4-NP),4-氯苯酚(4-CP),4-甲基苯酚(4-MP)

图 3-48　不同温度下 4-硝基苯胺(4-NA)和苯胺(NA)在 O_3-MWCNTs 上的吸附-脱附等温线

(a)283K,(b)298K,(c)313K;化合物名后的缩写 A、D1 和 D2 分别指吸附、第一次脱附和第二次脱附实验数据

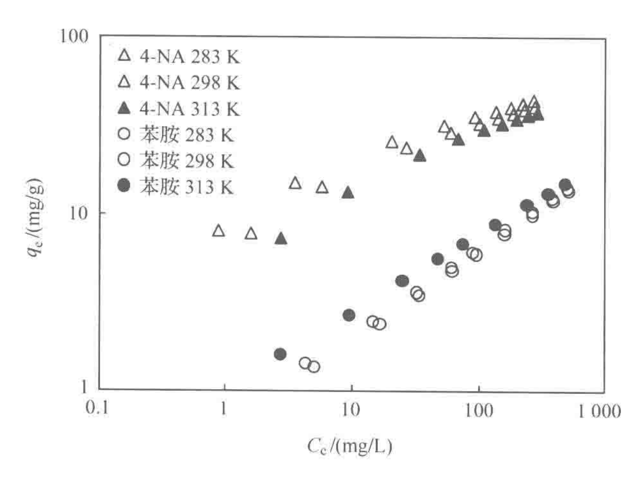


图 3-49　不同温度下 4-硝基苯胺(4-NA)和苯胺(NA)在 O_3-MWCNTs 上的吸附-脱附等温线

3. 有机污染物在碳纳米颗粒上的竞争吸附行为

环境中有机污染物通常共存,因此,它们会互相抢占可吸附的空间点位(即竞争吸附现象),导致几种污染物共存时的吸附行为和单一污染物的吸附行为有显著差异。研究发现萘、菲和芘在碳纳米管上存在很强的竞争吸附行为(图 3-50、图 3-51),竞争效应的强弱与竞争溶质和被竞争溶质的浓度及理化性质有关[87]。在高浓度竞争溶质和低浓度被竞争溶质时,有强烈的竞争效应(图 3-50、图 3-51);而在低浓度竞争溶质或高浓度被竞争溶质时,竞争效应不明显(图 3-51)。竞争溶

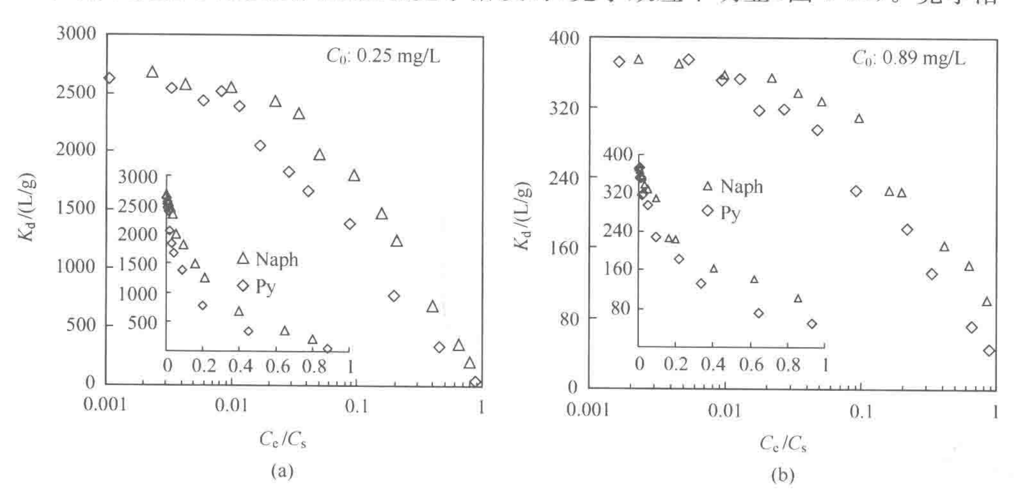


图 3-50　萘和芘对菲在碳纳米管上的吸附系数(K_d)影响

菲浓度分别为 0.25 mg/L(a)和 0.89 mg/L (b);横坐标为萘和芘的相对平衡浓度(C_e/C_s)

质和被竞争溶质的理化性能越接近，它们间的竞争效应越明显，如菲与芘间的竞争能力大于萘与菲及萘与芘(图 3-51)。随着竞争作用的增强，有机污染物的吸附等温线逐渐从非线性变为线性(图 3-51)，但是不改变各个化合物的最大饱和吸附容量(图 3-51)，表明几种 PAHs 共存时，它们在碳纳米管上的吸附形成了多层吸附的现象(图 3-52)。

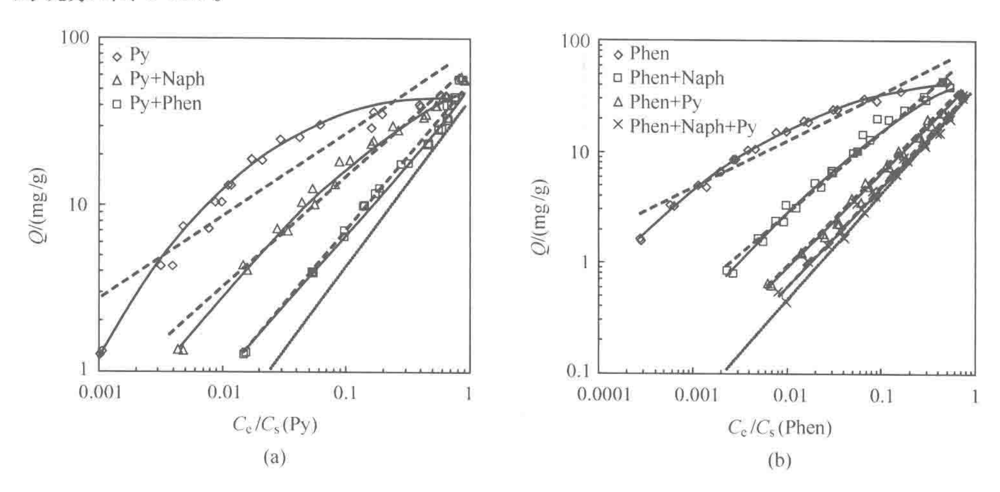


图 3-51　PAHs 在碳纳米管上的竞争吸附等温线(虚线代表直线)

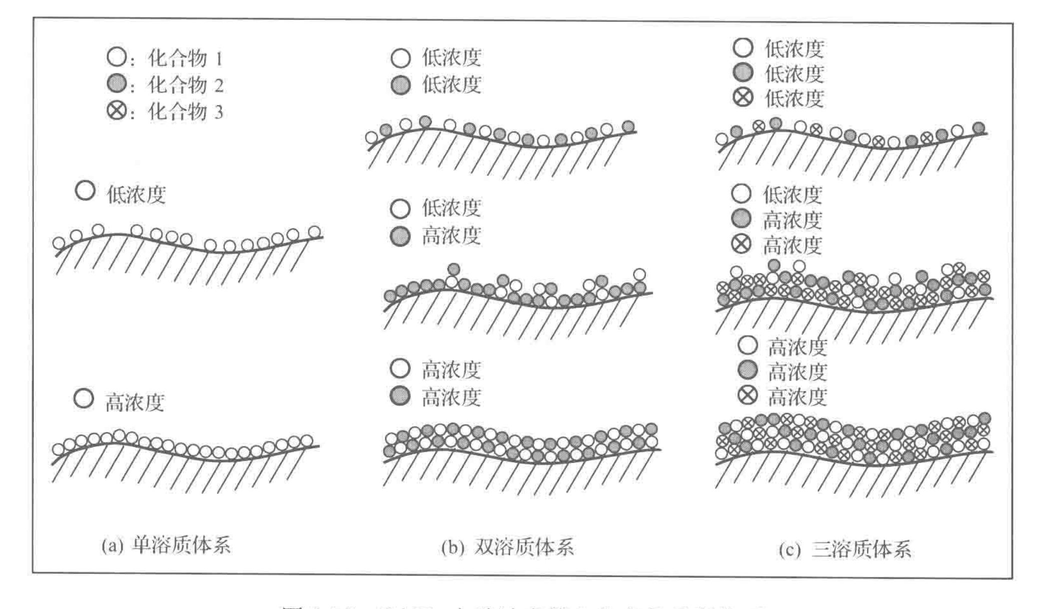


图 3-52　PAHs 在碳纳米管上的竞争吸附模型

萘等非极性有机污染物与极性可离子化有机污染物(2,4-二氯酚和 4-氯苯胺)

间及极性可离子化有机污染物间在碳纳米管上也存在竞争吸附行为[90]。例如，萘可以通过竞争作用削弱质子态和离子态的2,4-二氯酚(DCP)和4-氯苯胺(4-CA)的吸附[图3-53(a)和图3-54]。质子态2,4-二氯酚和4-氯苯胺也可通过竞争作用削弱萘在碳纳米管材料上的吸附[图3-53(b)]，但离子态2,4-二氯酚和4-氯苯胺则不能对萘的吸附产生竞争作用(图3-55)。当质子态2,4-二氯酚或4-氯苯胺与萘共存时，它们在纳米材料上很可能形成双层吸附，而离子态2,4-二氯酚或4-氯苯胺与萘共存时则不能形成双层吸附(图3-56)，导致萘仅可以削弱质子态2,4-二氯酚或4-氯苯胺的吸附能力，但不能降低它们的吸附容量；对离子态2,4-二氯酚或4-氯苯胺，萘不仅可以削弱其吸附能力，而且可以降低吸附容量。

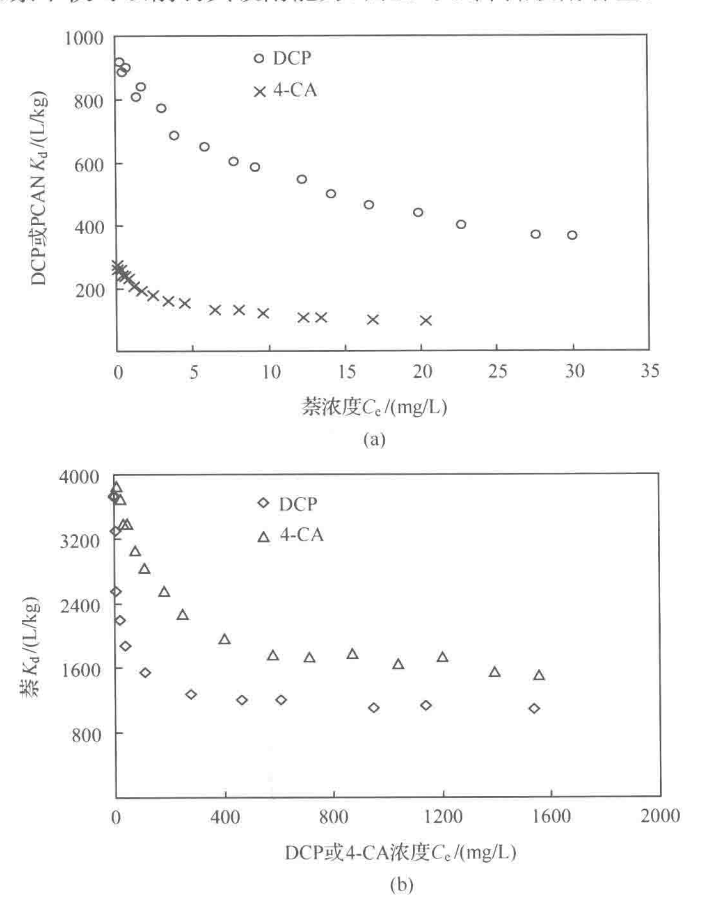


图3-53　萘和质子态DCP(pH 4.0)或4-CA(pH 6.0)在MWCNT15上的竞争吸附

(a) 萘对350 mg/L质子态DCP(○)或230 mg/L质子态4-CA(×)的竞争吸附；

(b) 质子态DCP(◇)或4-CA(△)对200 mg/L萘的竞争吸附

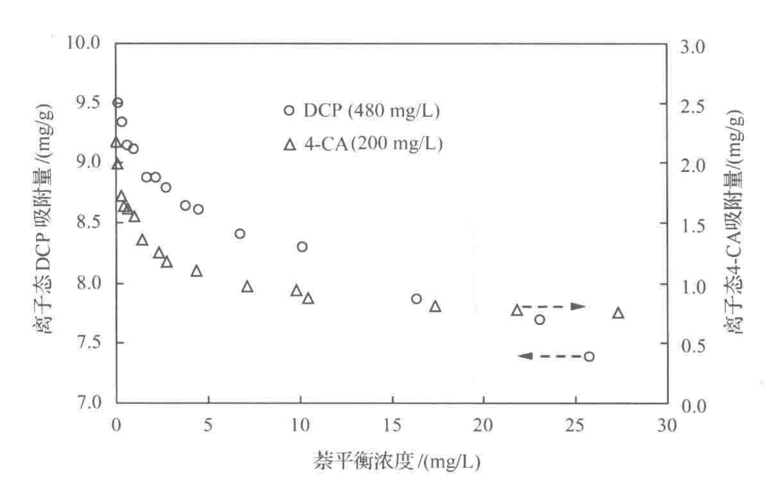


图 3-54　萘对离子态 DCP(pH 12.0)或 4-CA(pH 1.0)在 MWCNT15 上的竞争吸附

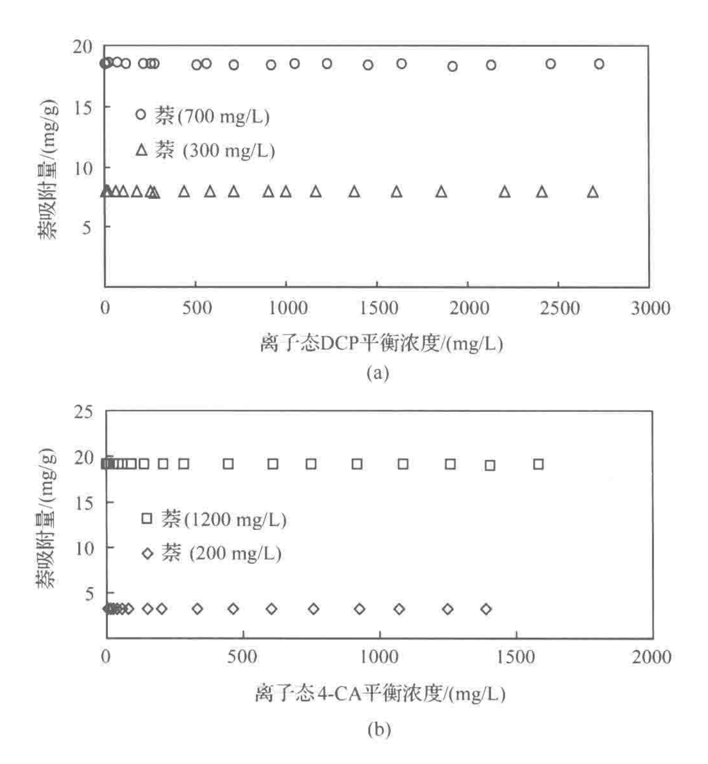


图 3-55　离子态 DCP(pH 12.0)或 4-CA(pH 1.0)对萘在 MWCNT15 上的竞争吸附

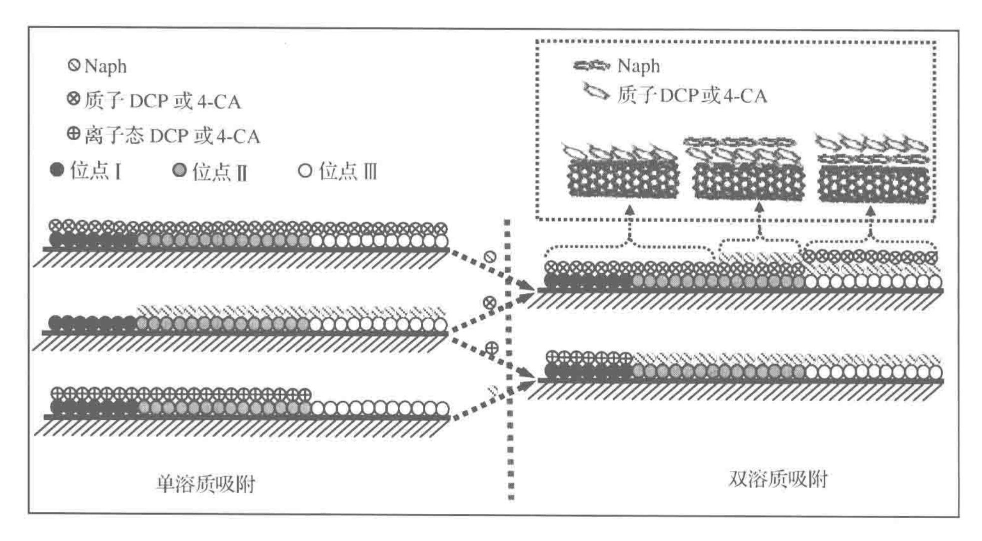


图 3-56　萘(⊘)、质子态 DCP 和 4-CA(⊗)、离子态 DCP 和 4-CA(⊕) 在碳纳米材料表面不同吸附点位(●位点Ⅰ,◉位点Ⅱ,○位点Ⅲ)上的可能吸附和竞争机理

3 种吸附点位代表碳纳米材料表面的不均一性,假设它们的亲水性强弱顺序为:位点Ⅰ>位点Ⅱ>位点Ⅲ。点位Ⅰ由于亲水性强,可以被质子态和离子态 DCP/4-CA 占据,但不能被萘分子占据;点位Ⅲ由于疏水性强,能被萘和质子态 DCP/4-CA 占据,但不能被离子态 DCP/4-CA 占据

3.5.2　腐殖酸对纳米颗粒吸附有机污染物的影响及机理

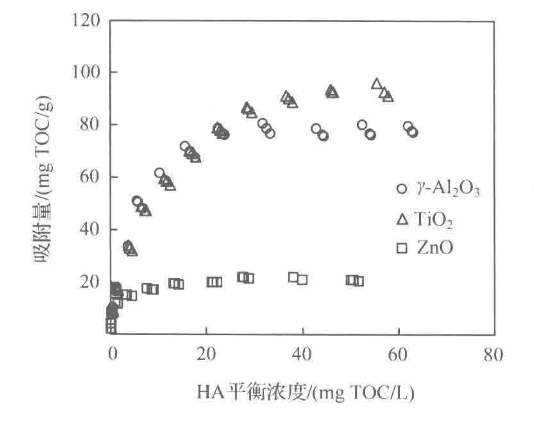
1. 腐殖酸在纳米材料上的吸附及相互作用

研究了胡敏酸 HAA(表 3-10)在 6 种氧化物纳米材料(表 3-24)上的吸附行为(图 3-57)、Al_2O_3 纳米材料对从同一种土壤里连续提取的 HAA、HAB、HAC 和 HAD 4 种胡敏酸(表 3-10)的吸附行为(图 3-58)[89]。发现胡敏酸在 TiO_2、Al_2O_3 和 ZnO 纳米材料上有显著的吸附,而在 SiO_2 纳米材料上没有明显的吸附(图 3-57)。Al_2O_3 纳米材料对胡敏酸的吸附量随胡敏酸的提取顺序增加,即 HAA<HAB<HAC<HAD(图 3-58)。胡敏酸在 TiO_2 和 γ-Al_2O_3 的吸附量远大于常见的黏土矿物。胡敏酸在氧化物纳米材料上的最大吸附量与比表面积呈正比(图 3-59)。表面积标化的胡敏酸吸附量与氧化物纳米材料的含 H 量呈反比(图 3-60)。pH 对胡敏酸在氧化物纳米材料上的吸附有显著的影响(图 3-61)。静电作用和配合交换作用是胡敏酸在纳米氧化物上吸附的驱动力,氧化物表面亲水性和负电荷抑制胡敏酸的吸附,氧化物的表面积决定着胡敏酸的最大吸附量。FTIR 分析(图 3-62)表明,TiO_2 纳米材料主要与胡敏酸的酚羟基发生配合交换作用,ZnO 纳米材料主要与胡敏酸的羧基发生配合交换作用,而 Al_2O_3 纳米材料则与胡敏酸的羧基、羟基及酚羟基都能发生明显的配合交换作用。胡敏酸的吸附会堵塞氧化物

的微孔导致其表面积降低，且会增加氧化物表面负电荷含量。

表 3-24　氧化物纳米颗粒的结构和表面特征

名称	纯度/%	直径/nm	形态	S_{BET}/(m^2/g)	S_{micro}/(m^2/g)	S_{ext}/(m^2/g)
nano-P-SiO_2	>99.5	20±5	P	570	434	133
nano-S-SiO_2	>99.5	30±5	S	191	65	123
nano-TiO_2	>99	50±5	锐钛矿	324	171	153
nano-α-Al_2O_3	>99.5	150±5	α	4.73	0	4.73
nano-γ-Al_2O_3	>99.5	60±5	γ	195	0	195
nano-ZnO	>99.5	20±5		30	0	30



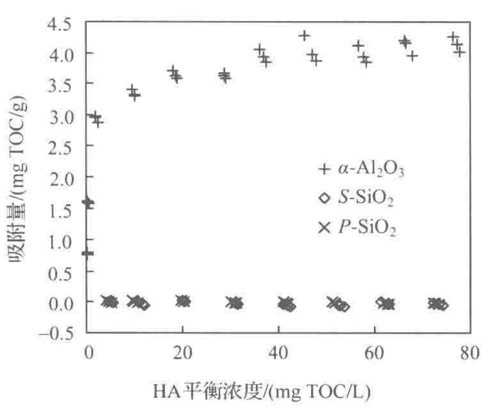


图 3-57　HAA 在纳米氧化物上的吸附等温线(pH 5.0)

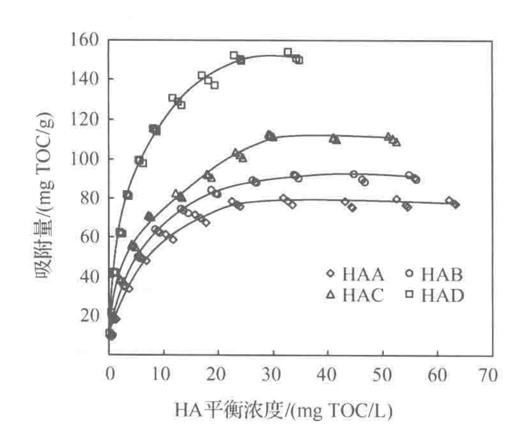


图 3-58　Al_2O_3 纳米材料对 4 种胡敏酸的吸附等温线(pH 5.0)

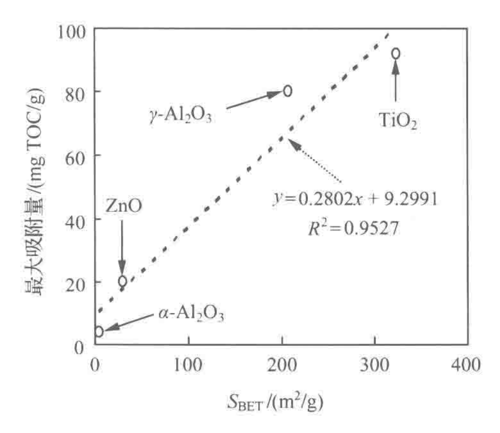


图 3-59　HAA 的最大吸附量与纳米氧化物表面积间的关系

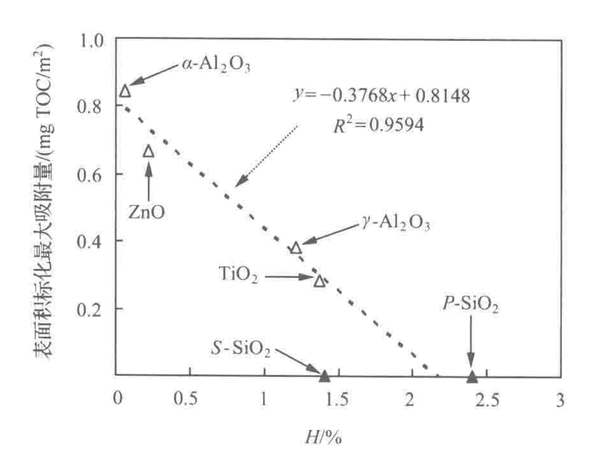


图 3-60　表面积标化的 HAA 最大吸附量与氧化物纳米材料含氢(H)量间的负相关

图 3-61　不同 pH 条件下 HAA 在氧化物上的吸附量与氧化物电势（Zeta 电势）间的比较

(a) TiO_2；(b) γ-Al_2O_3；(c) ZnO；(d) α-Al_2O_3

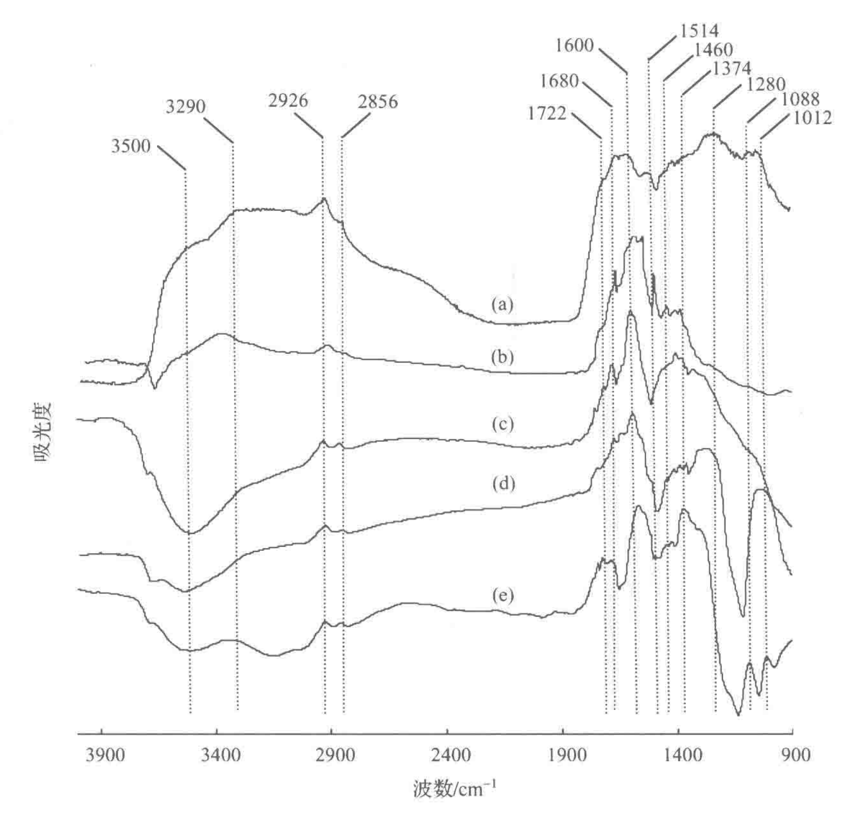


图 3-62　HAA(a)及其与 α-Al_2O_3(b)、γ-Al_2O_3(c)、ZnO(d)和 TiO_2(e)结合的 HAA 的 FTIR 光谱：氧化物结合的 HAA 的 FTIR 光谱由差减法得到

2. 胡敏酸对纳米材料吸附菲的影响

研究了 HAA、HAB、HAC 和 HAD 4 种逐级提取的胡敏酸(表 3-10)对 3 种纳米氧化物(nano-Al_2O_3，nano-TiO_2 和 nano-ZnO)吸附菲的影响及机制[58,90]。发现 4 种胡敏酸均能显著提高纳米氧化物对菲的吸附(图 3-63、图 3-64 和图 3-65)。菲的吸附等温线均为非线性，且等温线的非线性程度强于菲在对应的胡敏酸上等温线，可用 Freundlich 模型拟合等温线(图 3-63、图 3-64 和图 3-65)，拟合结果见表 3-25 和表 3-26。对 3 种纳米氧化物，菲在 4 种胡敏酸修饰 nano-TiO_2 上的吸附等温线非线性程度都强于其在相应胡敏酸修饰 nano-Al_2O_3 和 nano-ZnO 上的吸附等温线，菲在胡敏酸修饰 nano-Al_2O_3 和 nano-ZnO 上的吸附等温线的非线性程度没有显著差别(表 3-25 和表 3-26)。对 4 种胡敏酸，菲在先提取胡敏酸(如 HAA)修饰纳米氧化物上的吸附等温线非线性程度强于后提取胡敏酸(如 HAD)修饰纳米氧化物上的吸附等温线(表 3-25 和表 3-26)，这种顺序与 4 种胡敏酸的脂肪成分含

量及极性{(N+O)/C}有很好的关系。菲在纳米 TiO_2 结合胡敏酸上的有机碳标化吸附系数(K_{oc})要大于菲在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数,且两者间的相对差值随胡敏酸的提取顺序减小,即 HAA>HAB>HAC>HAD(图 3-66)。对纳米 Al_2O_3 和 ZnO,菲在与它们结合的胡敏酸上的有机碳标化吸附系数要小于菲在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数(图 3-67 和图 3-68),但两者间的相对差值随胡敏酸的提取顺序变化不同:菲在纳米 Al_2O_3 结合的胡敏酸上的有机碳标化吸附系数与其在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数两者间的相对差值随胡敏酸的提取顺序增加,即 HAA<HAB<HAC<HAD(图 3-67);而菲在纳米 ZnO 结合的胡敏酸上与其在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数两者间的相对差值随胡敏酸的提取顺序减小,即 HAA>HAB>HAC>HAD(图 3-68)。

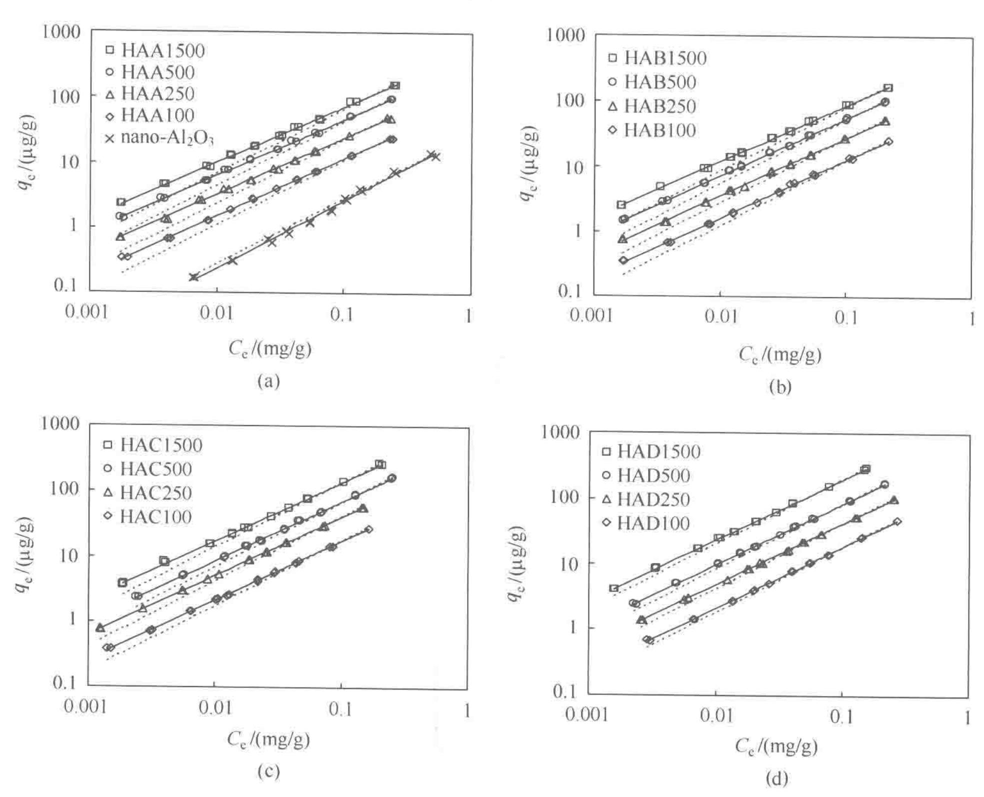


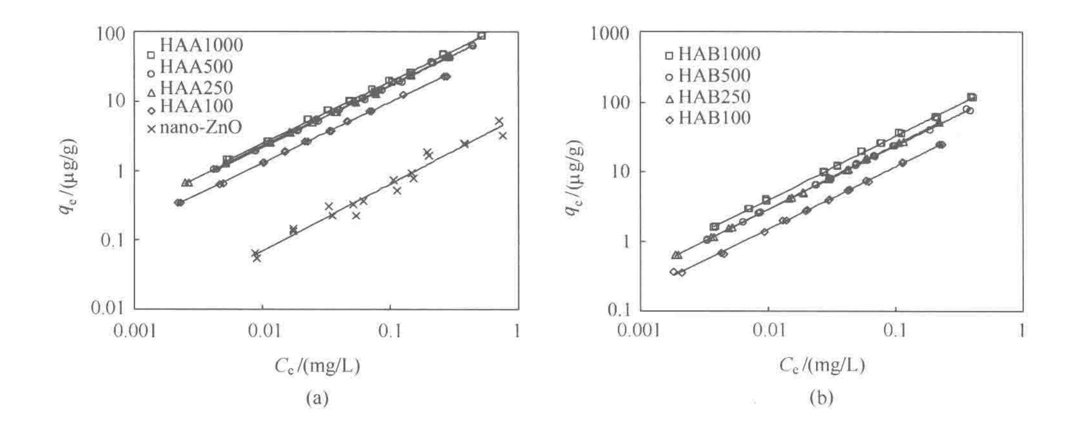
图 3-63　菲在纳米 Al_2O_3(a)及 4 种胡敏酸修饰的纳米 Al_2O_3 上的吸附等温线
HAA(a),HAB(b),HAC(c)和 HAD(d);实线和虚线分别为 Freundlich 方程和线性方程的拟合结果

由于胡敏酸的部分组成吸附并结合在纳米氧化物颗粒物上,导致其松散结构变形,并影响其吸附性能。为此,笔者等揭示了上述 4 种胡敏酸对 3 种纳米氧化物

吸附菲影响的差异。在纳米 Al_2O_3 和 ZnO 上胡敏酸含量较高时，菲的有机碳标化吸附系数与胡敏酸含量较低时的数据相比，偏离较大（图 3-67 和图 3-68），主要是由于部分胡敏酸组分吸附结合在纳米氧化物表面导致吸附能力降低。

图 3-64　菲在纳米 TiO_2(a)及 4 种胡敏酸修饰的纳米 TiO_2 上的吸附等温线

HAA(a)，HAB(b)，HAC(c)和 HAD(d)；实线为 Freundlich 方程的拟合结果



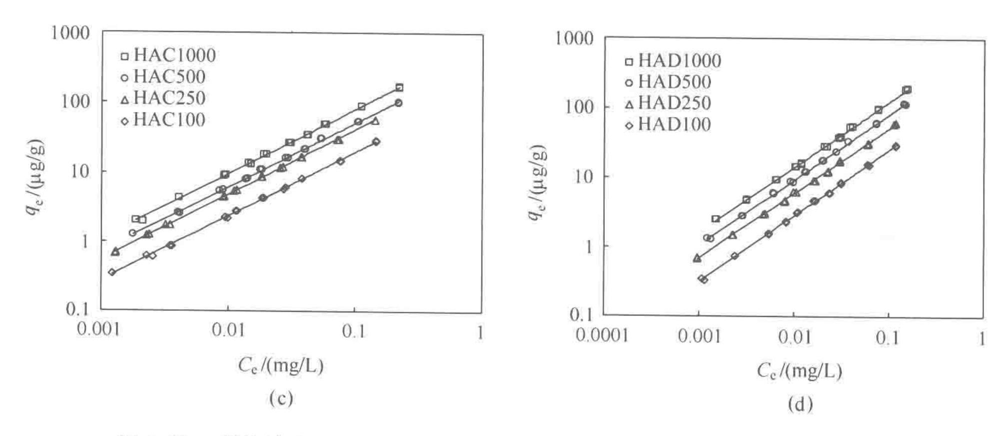


图 3-65　菲在纳米 ZnO(a)及 4 种胡敏酸修饰的纳米 ZnO 上的吸附等温线
HAA(a),HAB(b),HAC(c)和 HAD(d);实线为 Freundlich 方程的拟合结果

表 3-25　胡敏酸修饰的纳米 Al_2O_3 的特征及 Freundlich 方程拟合的菲吸附等温线

样品	C/%[b]	S_{BET}[c]/(m^2/g)	C_e[d]/(mg TOC/L)	K_f/(μg/g) /(mg/L)^n	n	R^2
HAA100[a]	1.10	195	0.65	91.0±1.90	0.891±0.005	0.999
HAA250	2.30	192	2.00	186±6	0.880±0.008	0.999
HAA500	4.22	194	5.14	345±10	0.869±0.007	0.999
HAA1500	6.94	216	375	529±15	0.860±0.007	0.999
HAB100	1.12	203	0.48	101±3	0.900±0.007	0.999
HAB250	2.38	191	1.46	221±5	0.898±0.005	0.999
HAB500	4.45	176	4.49	439±7	0.896±0.004	1.000
HAB1500	7.72	181	305	658±13	0.872±0.005	0.999
HAC100	1.11	194	0.42	141±3	0.909±0.005	1.000
HAC250	2.57	185	1.24	331±4	0.908±0.003	1.000
HAC500	4.49	195	3.49	583±13	0.921±0.006	0.999
HAC1500	9.28	183	253	1100±30	0.905±0.007	0.999
HAD100	1.11	195	0.24	162±3	0.945±0.005	1.000
HAD250	2.52	187	0.73	365±6	0.939±0.004	1.000
HAD500	4.76	183	1.99	725±13	0.939±0.005	1.000
HAD1500	11.0	168	70.6	1700±30	0.935±0.004	1.000

a. 胡敏酸修饰的纳米 Al_2O_3 样品名，如 HAA100 标示纳米 Al_2O_3 用 100 mg/L 的 HAA 溶液修饰；b. C：样品有机碳含量；c. S_{BET}：样品比表面积；d. C_e：修饰纳米样品后溶液中残留的胡敏酸浓度

表 3-26 Freundlich 方程拟合的菲在胡敏酸修饰的纳米 TiO_2 和 ZnO 上的吸附等温线

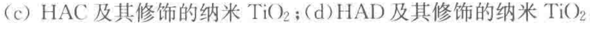
样品	Nano-TiO_2					样品	Nano-ZnO				
	C^a /%	C_e^a/(mg TOC/L)	K_f/(μg/g)/(mg/L)^n	n	R^2		C /%	C_e/(mg TOC/L)	K_f/(μg/g)/(mg/L)^n	n	R^2
纳米 TiO_2	0.034	/[b]	10.1±0.7	0.954±0.025	0.988	纳米 ZnO	0.20	/	5.99±0.68	0.968±0.041	0.969
HAA100[c]	1.02	—[d]	182±5	0.829±0.006	0.999	HAA100	1.14	—	76.3±1.5	0.887±0.005	0.999
HAA250	2.37	1.5	463±13	0.839±0.006	0.999	HAA250	2.05	22	134±2	0.887±0.004	1.000
HAA500	4.52	4.6	811±25	0.846±0.006	0.999	HAA500	2.16	145	132±3	0.893±0.008	0.999
HAA1500	7.77	306	951±23	0.864±0.005	0.999	HAA1000	2.09	406	153±4	0.894±0.008	0.999
HAB100	1.10	—	205±5	0.884±0.006	0.999	HAB100	1.13	—	94.7±2.6	0.903±0.007	0.999
HAB250	2.53	—	455±13	0.856±0.006	0.999	HAB250	2.17	15	208±3	0.929±0.004	1.000
HAB500	4.82	—	827±24	0.872±0.006	0.999	HAB500	2.25	137	192±4	0.913±0.005	0.999
HAB1500	8.18	276	1030±30	0.879±0.007	0.999	HAB1000	2.44	380	269±6	0.918±0.006	0.999
HAC100	1.14	—	249±9	0.891±0.007	0.999	HAC100	1.23	—	169±5	0.928±0.005	0.999
HAC250	2.55	—	535±13	0.893±0.005	0.999	HAC250	2.52	1.7	365±7	0.939±0.004	1.000
HAC500	5.01	—	1020±30	0.897±0.006	0.999	HAC500	3.14	102	433±11	0.924±0.006	0.999
HAC1500	9.04	262	1490±30	0.901±0.004	1.000	HAC1000	3.65	341	694±19	0.932±0.007	0.999
HAD100	1.04	—	254±5	0.926±0.005	1.000	HAD100	1.18	—	233±6	0.956±0.006	0.999
HAD250	2.73	—	600±19	0.914±0.007	0.999	HAD250	2.53	3.7	449±12	0.936±0.006	1.000
HAD500	5.28	—	1150±30	0.920±0.006	0.999	HAD500	3.77	73	721±20	0.944±0.006	0.999
HAD1500	9.73	235	1960±50	0.926±0.006	0.999	HAD1000	4.93	281	1077±30	0.940±0.006	0.999

a. C:样品有机碳含量;C_e:修饰纳米样品后溶液中残留的胡敏酸浓度。b. 未检出;c. 胡敏酸修饰的纳米 TiO_2 或 ZnO 样品名;d. 未测定

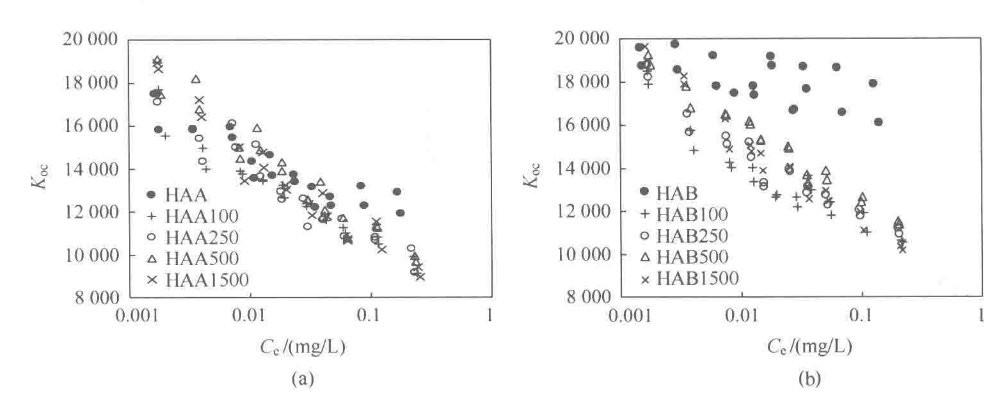
3 种纳米氧化物与胡敏酸的结合都能导致其形态改变。纳米 TiO_2 与胡敏酸的结合可增强胡敏酸表面吸附菲的能力，导致菲在结合态胡敏酸上的有机碳标化吸附系数相对在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数，在低平衡浓度时的偏离大于

图 3-66　菲在胡敏酸及其修饰的纳米 TiO_2 上的有机碳标化吸附系数(K_{oc})

(a) HAA 及其修饰的纳米 TiO_2；(b) HAB 及其修饰的纳米 TiO_2；



(c) HAC 及其修饰的纳米 TiO_2；(d) HAD 及其修饰的纳米 TiO_2



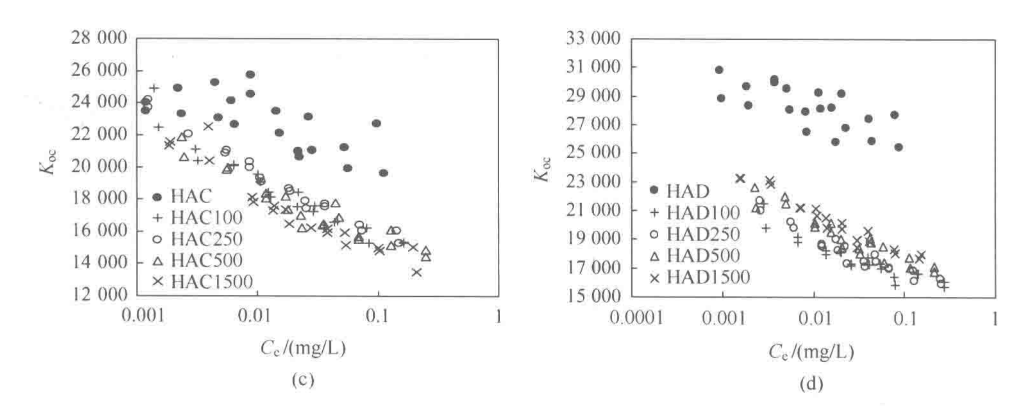


图 3-67　不同平衡浓度下菲在胡敏酸及其修饰的纳米 Al_2O_3 上的有机碳标化吸附系数（K_{oc}）

(a) HAA 及其修饰的纳米 Al_2O_3；(b) HAB 及其修饰的纳米 Al_2O_3；

(c) HAC 及其修饰的纳米 Al_2O_3；(d) HAD 及其修饰的纳米 Al_2O_3

图 3-68　菲在胡敏酸及其修饰的纳米 ZnO 上的有机碳标化吸附系数(K_{oc})

(a) HAA 及其修饰的纳米 ZnO；(b) HAB 及其修饰的纳米 ZnO；(c) HAC 及其修饰的纳米 ZnO；(d) HAD 及其修饰的纳米 ZnO

高平衡浓度时的偏离(图 3-66)。纳米 ZnO 与胡敏酸的结合减弱了胡敏酸分配吸附菲的能力,导致菲在结合态胡敏酸上的有机碳标化吸附系数相对在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数表现出平行偏离(图 3-68)。而纳米 Al_2O_3 和与胡敏酸的结合不仅减弱胡敏酸分配吸附菲的能力,同时增强了胡敏酸表面吸附菲的能力,导致菲在结合态胡敏酸上的有机碳标化吸附系数相对在纯胡敏酸上的有机碳标化吸附系数,在低平衡浓度时的偏离小于高平衡浓度时的偏离(图 3-67)。

通过对结合态胡敏酸的红外光谱分析(图 3-69～图 3-72),结合态的形态变化主要通过胡敏酸上的各类功能团与纳米氧化物表面功能团的相互作用产生:胡敏酸上的酚羟基与纳米 TiO_2 的相互作用导致结合态胡敏酸的 π 极化指数增加, 从而增强了结合态胡敏酸与菲间的 π-π 作用,并提高了菲的非线性吸附;胡敏酸脂肪结构上的羧基与纳米 ZnO 的相互作用会导致结合态胡敏酸的结构更加致密, 从而减弱了结合态胡敏酸对菲的分配吸附作用;纳米 Al_2O_3 可能不仅与胡敏酸上的酚羟基结合,增强菲在结合态胡敏酸上通过 π-π 作用的非线性表面吸附,而且会与胡敏酸脂肪结构上的羧基相互作用导致结合态胡敏酸的结构更加致密, 并减弱结合态胡敏酸对菲的分配吸附。4 种胡敏酸对菲在结合态胡敏酸上的有机碳标化吸附系数偏离的差异主要由胡敏酸不同结构组分含量及功能团含量差异决定。

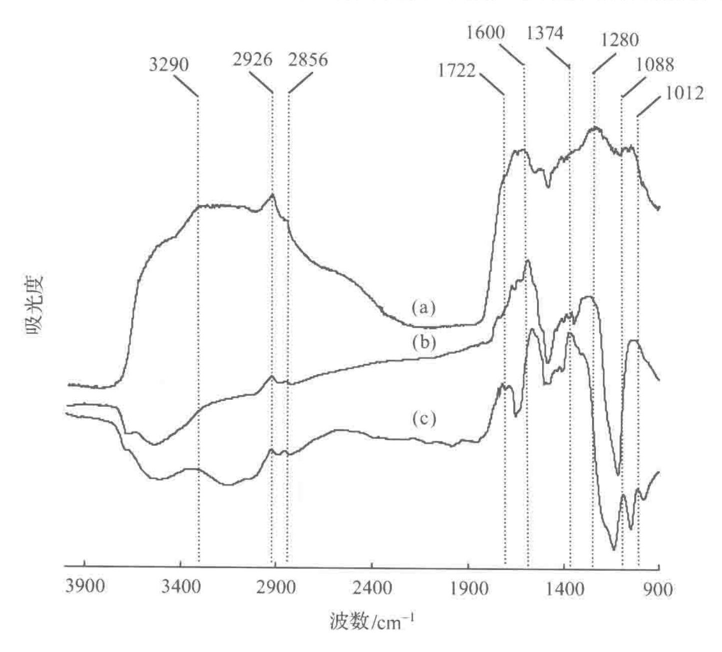


图 3-69　HAA(a)、纳米 ZnO 结合的 HAA(b)和纳米 TiO_2 结合的 HAA(c)的 FTIR 光谱图

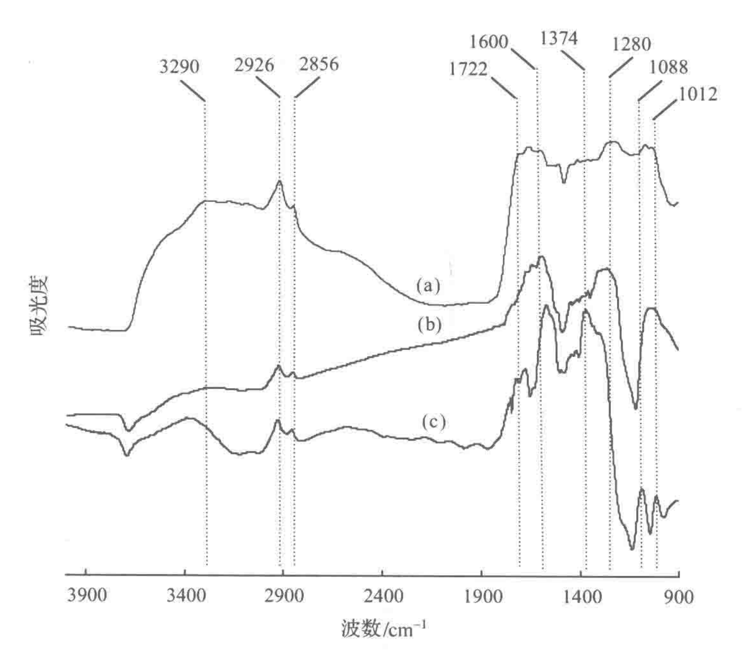


图 3-70 HAB(a)、纳米 ZnO 结合的 HAB(b)和纳米 TiO_2 结合的 HAB(c)的 FTIR 光谱图

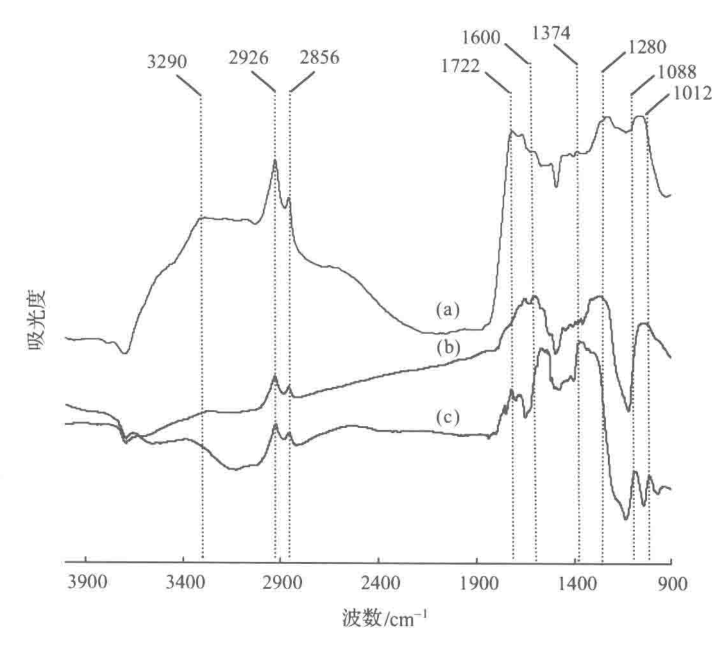


图 3-71 HAC(a)、纳米 ZnO 结合的 HAC(b)和纳米 TiO_2 结合的 HAC(c)的 FTIR 光谱图

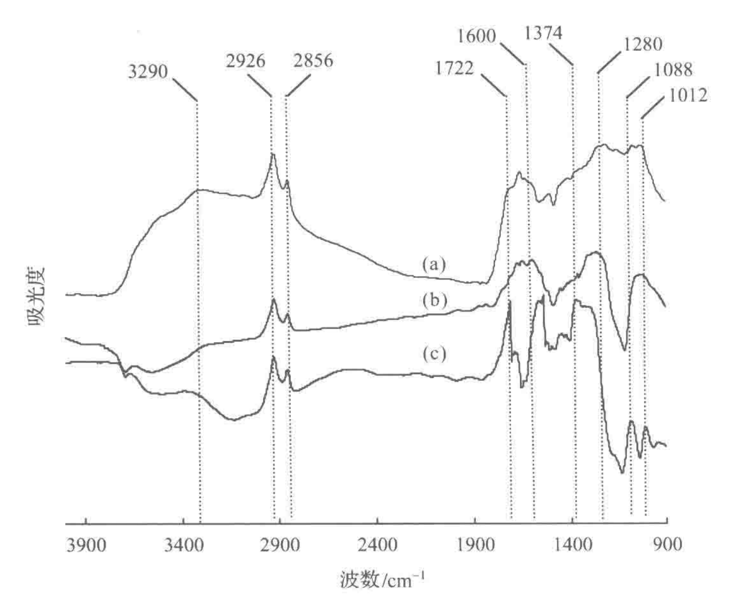


图 3-72　HAD(a)、纳米 ZnO 结合的 HAD(b)和纳米 TiO_2 结合的 HAD(c)的 FTIR 光谱图

3.5.3　阳离子表面活性剂对纳米颗粒吸附有机污染物的影响及机理

1. 阳离子表面活性剂对碳纳米管吸附萘的影响

研究了氯化十六烷基吡啶(CPC)在单壁碳纳米管(SWCNT)上的吸附及其对单壁碳纳米管吸附性能的影响及机制[91]。研究发现,CPC 在单壁碳纳米管上有很强的吸附性,随 CPC 的吸附量增加,碳纳米管的表面积从 737 m^2/g 降低到 88.9 m^2/g,但基本不改变碳纳米管聚合颗粒的粒径(表 3-27)。萘在碳纳米管及 CPC 修饰的碳纳米管上的吸附等温线呈非线性,可用 DA 吸附模型和 Freundlich 吸附模型拟合(表 3-28 和图 3-73)。随 CPC 的吸附量增加,萘在碳纳米管上的表观吸附量下降(表 3-28 和图 3-73),其中最大吸附量从 240 mg/g 降低到 61.1 mg/g (表 3-28)。进一步研究分析表明,吸附在表面的 CPC 对碳纳米管吸附萘具有两方面作用:①吸附态 CPC 具有对萘的分配吸附能力,可提高碳纳米管对萘的吸附;②吸附态 CPC 占据了碳纳米管的表面,并与萘在碳纳米管的表面产生竞争,使萘在碳纳米管上的吸附降低。由于 CPC 与萘在碳纳米管的表面竞争降低萘吸附的量大于吸附态 CPC 对萘分配吸附的提高量,导致萘在碳纳米管上的总表观吸附量下降(表 3-28 和图 3-73)。萘在 CPC 修饰碳纳米管上的吸附包括两部分:萘在吸附态 CPC 上的分配吸附部分和萘在未被 CPC 占据的碳纳米管表面上的表面吸附。因此,由线性方程(分配吸附部分)和 DA 方程(表面吸附部分)组成的分配-表

面吸附模型，不仅可以说明萘在CPC修饰的碳纳米管上的吸附行为，而且对实验结果具有非常好的拟合效果(图3-74和表3-29)。吸附态CPC的形态结构会随其吸附量而变化，导致其对萘的分配系数(K_{ss})随CPC吸附量下降，并接近CPC水相胶束的分配系数(表3-29)。

表3-27 SWCNT及CPC修饰的SWCNT样品的部分特征

吸附剂	m_{CPC}/g	Q_{CPC} /(mg/g)	f_{ss}	A_{surf} /(m^2/g)	A_{cal} /(m^2/g)	$A_{occupied}$ /(m^2/g)	Q_A /(mg/m^2)	D /μm
SW0	0	0	0	737	737	0	0	18.2±2.7
SW1	0.109	84.6	0.0846	392	675	283	0.299	19.7±3.1
SW2	0.217	156	0.156	275	622	347	0.450	22.3±4.5
SW3	0.381	244	0.244	171	557	386	0.632	19.3±3.7
SW4	0.550	318	0.318	88.9	502	413	0.770	25.1±5.2

注：m_{CPC}为制备样品时加入1 g SWCNT的CPC剂量；Q_{CPC}为每克样品中CPC的质量浓度，计算公式如下：$Q_{CPC}=304/358\times m_{CPC}/(1+304/358\times m_{CPC})$，其中358和304分别为CPC($C_{21}H_{38}NCl\cdot H_2O$)和CPC阳离子($C_{21}H_{38}N^+$)的分子量；$f_{ss}$为每克样品中CPC的百分含量，计算公式如下：$f_{ss}=Q_{CPC}/100$；$A_{surf}$为样品比表面积；$A_{cal}$为假设CPC修饰不改变碳纳米管表面积下计算的样品理论比表面积，计算公式如下：$A_{cal}=737\times(1-f_{ss})$；$A_{occupied}$为吸附态CPC占据的碳纳米管表面积，计算公式如下：$A_{occupied}=A_{cal}-A_{surf}$；$Q_A$为吸附态CPC在其占据的SWCNT表面上的密度，计算公式如下：$Q_A=Q_{CPC}/A_{occupied}$；D为SWCNT聚合颗粒直径

表3-28 DA和Freundlich方程拟合的萘在SWCNT及CPC修饰SWCNT上的吸附等温线

吸附剂		SW0	SW1	SW2	SW3	SW4
DA	Q^0/(mg/g)	240±11[a]	204±5	132±6	81.3±1.9	66.1±3.1
	E/(kJ/mol)	16.2±0.4	10.8±0.2	9.17±0.31	7.88±0.12	7.51±0.02
	B	1.26±0.06	1.07±0.02	0.916±0.032	0.920±0.014	0.898±0.022
	r^2	0.995	0.999	0.997	0.999	0.999
Freundlich	K_f[(mg/g)/(mg/L)^n]	80.2±2.5	34.2±1.4	11.1±0.9	5.36±0.47	4.65±0.26
	N	0.347±0.011	0.522±0.014	0.722±0.025	0.778±0.028	0.740±0.018
	r^2	0.995	0.997	0.994	0.993	0.997
Q^0_{cal}/(mg/g)[b]		240	220	203	181	164
Q^0_{SA}/(mg/m^2)[c]		0.326	0.520	0.480	0.475	0.744

a. 平均值±标准偏差；b. Q^0_{cal}为根据SWCNT吸附容量(240 mg/g)和样品中SWCNT含量($1-f_{ss}$)计算的最大吸附容量，计算公式如下：$Q^0_{cal}=(1-f_{ss})\times 240$；c. Q^0_{SA}为表面积标化的最大吸附容量，计算公式如下：$Q^0_{SA}=Q^0/A_{suf}$

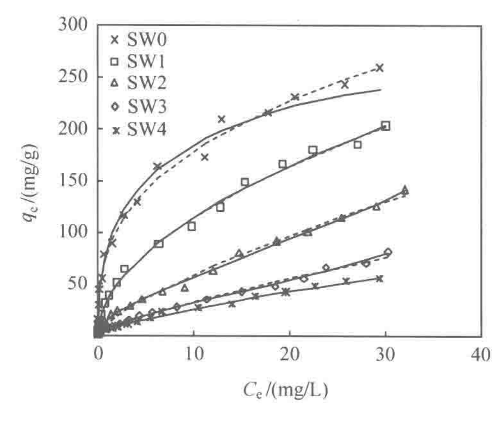


图 3-73　DA 模型(实线)和 Freundlich 模型(虚线)拟合的萘在 SWCNT(SW0)及 CPC 修饰的 SWCNT 上的吸附等温线

图 3-74　分配-表面吸附模型(实线)拟合的萘在 CPC 修饰的 SWCNT 上的吸附等温线

表 3-29　分配-表面吸附模型对萘在 CPC 修饰的 SWCNT 上的等温线拟合结果

吸附剂	SW1	SW2	SW3	SW4
K_p/(L/g)	2.54±0.10[c]	1.65±0.07	0.952±0.076	0.978±0.037
Q^{0*}/(mg/g)[a]	128	89.6	55.7	28.9
E^*/(kJ/mol)	13.1±0.6	10.8±0.6	9.14±0.52	9.53±0.57
b^*	1.21±0.07	0.807±0.046	0.770±0.067	1.12±0.10
R^2	0.997	0.997	0.996	0.997
K_{ss}/(L/g)[b]	30.0	10.6	3.90	3.07

a. Q^{0*} 为 CPC 未占据的 SWCNT 表面上萘的最大表面吸附容量，计算公式如下：$Q^{0*}=240\times A_{surf}/737$；b. K_{ss}为吸附态 CPC 对萘的分配系数，计算公式如下：$K_{ss}=K_p/f_{ss}$；c. 平均值±标准偏差

2. 阳离子表面活性剂对氧化物纳米颗粒吸附有机污染物的影响

研究发现，CPC 在纳米氧化硅上也有很强的吸附，最大吸附量达到 300 mg/g，会显著改变其吸附有机污染物的性能。改性纳米氧化硅能强烈吸附对硝基苯酚、邻硝基苯酚和萘等有机污染物(图 3-75 和图 3-76)，包括疏水作用和氢键作用[92]。非极性有机污染物(萘，Naph)在吸附剂上的吸附等温线为直线，表明其主要吸附机制为疏水作用；而极性有机污染物(4-硝基苯酚，4-NP)的吸附除了疏水作用，还存在氢键作用，导致其等温线为曲线(图 3-75)。与对硝基苯酚相比，邻硝基苯酚的氢键成键能力较弱，因此，2-硝基苯酚(2-NP)的吸附等温线更接近直线(图 3-76)。

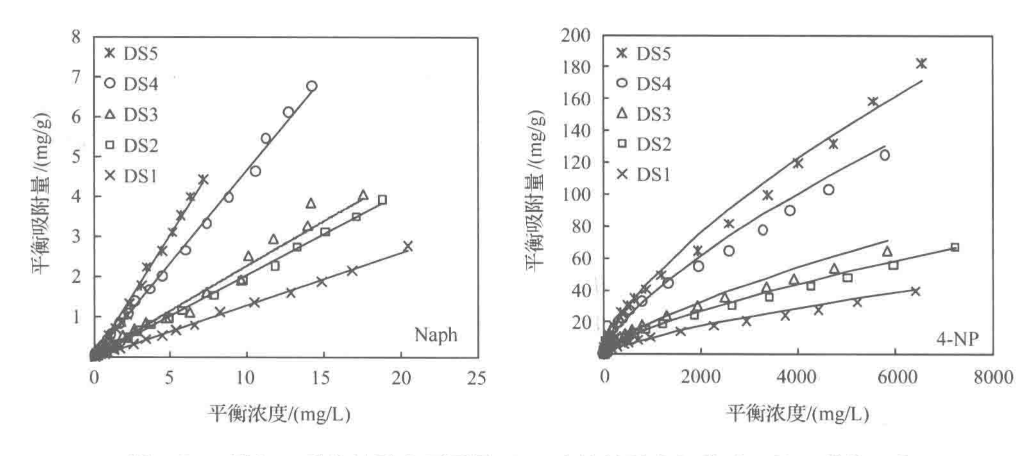


图 3-75　萘和 4-硝基苯酚在不同量 CPC 改性的纳米氧化硅上的吸附等温线

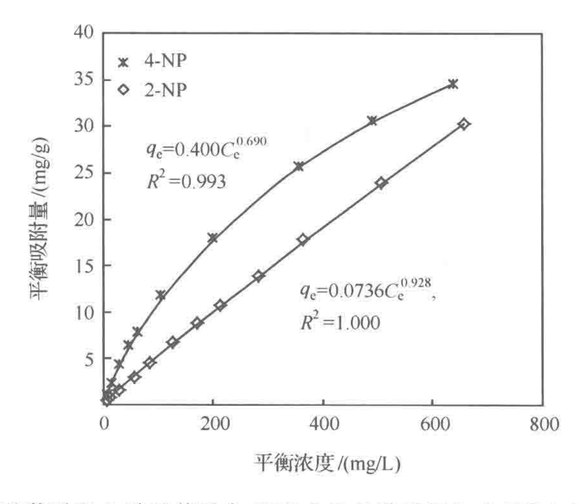


图 3-76　4-硝基苯酚和 2-硝基苯酚在 CPC 改性的纳米氧化硅(DS5)上的吸附等温线

3.6　表面活性剂对有机污染物土壤界面行为的影响及机理

3.6.1　土壤对表面活性剂的吸附作用及机理

非离子表面活性剂(如 Triton X-100)具有降低水-溶剂的界面张力、起泡、增溶等性能,已大量应用于工业、农业、清洗业和化妆品业等,并开始应用于增效修复有机污染土壤、沉积物和地下水。另外,排放到环境中的表面活性剂不断增加,许多水环境已经检测到表面活性剂。它们会影响环境中共存有机污染物的迁移转化,在土壤上的吸附损失会限制其在有机污染土壤增效修复中的应用。因此,环境

中表面活性剂的迁移转化行为，特别是在土壤/沉积物上的吸附行为引起了人们的关注，笔者课题组对此进行了系统研究[93]。

有机质、黏土矿物（如蒙脱石、高岭石、蛭石、绿泥石和伊利石）和无定形氧化物（如 SiO_2，Al_2O_3 和 Fe_2O_3）等土壤/沉积物的活性成分是影响表面活性剂吸附的主要因素。一些研究者发现，土壤/沉积物的黏土矿物特别是蒙脱石和蛭石含量决定其对非离子表面活性剂的吸附，而与有机质含量无关[94,95]。例如，Shen[95]研究发现非离子表面活性剂的吸附与土壤无机矿物元素比 Si∶(Al＋Fe)有显著的相关性。相反，Paterson 等[96]研究认为，土壤/沉积物对非离子表面活性剂的吸附由有机质决定。而 Brownawell 等[97]发现，既不能用有机质含量，也不能用蒙脱石＋蛭石含量来解释土壤/沉积物对非离子表面活性剂的吸附。因此，土壤/沉积物成分对非离子表面活性剂吸附的影响没有统一的解释。最近，Lee 等[26]和 Salloum 等[98]研究发现有机质和蒙脱石对非离子表面活性剂（Triton X-100）都有很强的吸附能力，意味着非离子表面活性剂在土壤/沉积物上的吸附是有机质和黏土矿物共同作用的结果。通过定量研究土壤/沉积物各种成分对非离子表面活性剂的吸附能力，将有利于客观评价和掌握土壤/沉积物组成对非离子表面活性剂的吸附作用。此外，尽管许多研究探讨了有机质、蒙脱石、高岭石、蛭石、SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等对非离子表面活性剂的吸附行为，并提出了有机质和蒙脱石、高岭石等黏土矿物对非离子表面活性剂吸附的重要性，但是自然环境中存在着大量蒙脱石和有机质含量很少的土壤/沉积物。因此，仍然需要研究其他黏土矿物如伊利石、三水铝石和 1.4 nm 矿物（包括 1.4 nm 层间矿物和绿泥石等）对非离子表面活性剂的吸附。

因此，以 Triton X-100 为非离子表面活性剂代表，定量研究了土壤/沉积物有机质和黏土矿物（如蒙脱石、高岭石、伊利石、三水铝石和 1.4 nm 矿物）对非离子表面活性剂的吸附能力。Triton X-100 在土壤/沉积物上的吸附等温线见图 3-77。由于 Triton X-100 等温吸附数据不能用 Freundlich 或 Langmuir 等吸附模型拟合，图中等温线直接以 Triton X-100 平衡浓度（C_e）和吸附量（Q）表示。由图可知，Triton X-100 在土壤/沉积物上的吸附等温线为非线性，且在其平衡浓度约为 200 mg/L（约 1.5 CMC）时出现饱和值。计算了 Triton X-100 在 21 个土壤/沉积物样品上吸附的饱和值（Q_{max}），Q_{max} 与其有机碳含量（f_{oc}）、总黏土矿物含量（total clay）以及各种黏土矿物的含量的直线回归方程见表 3-30。结果表明，Triton X-100 的饱和吸附量与有机碳含量、高岭石（kaolinite）、蒙脱石（montmorillonite）和三水铝石的含量（gibbsite）没有显著的相关性，而与总黏土矿物含量（signif. $F<0.01$）、1.4 nm 矿物含量（1.4 nm mineral，signif. $F<0.01$）和伊利石含量（illite，signif. $F<0.05$）有显著的相关性。饱和吸附量与黏土矿物的相关性表明它们在

土壤/沉积物吸附 Triton X-100 中的重要作用。但是,饱和吸附量与总黏土矿物含量、1.4 nm 矿物含量和伊利石含量的相关系数(R^2)分别仅为 0.596、0.513 和 0.285,表明土壤/沉积物其他成分以及不同黏土矿物吸附 Triton X-100 能力的差异。

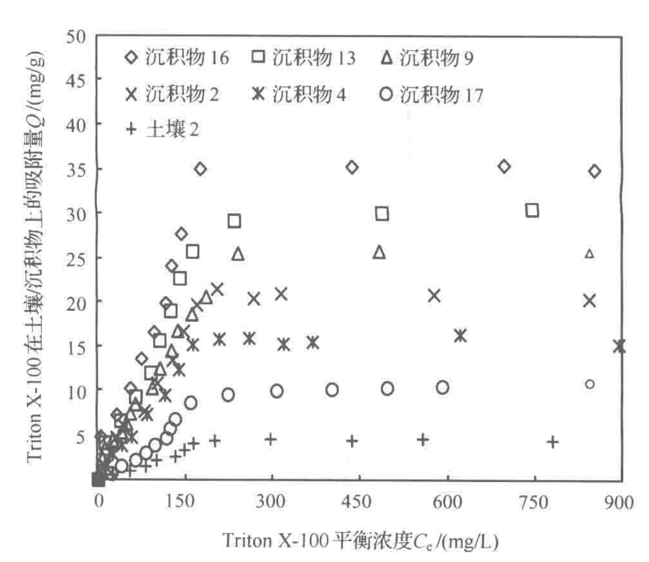


图 3-77 Triton X-100 在土壤/沉积物上的典型吸附等温线

表 3-30 Triton X-100 在土壤/沉积物上的最大吸附量 Q_{max} 与各组分含量间的线性回归方程、相关性及 F 检验结果

土壤/沉积物成分	线性回归方程	R^2	F 值	signif. F
f_{oc}	$Q_{max}=62.8\times f_{oc}+14.6$	0.077	1.59	0.2229
总黏土矿物	$Q_{max}=55.1\times$total clay$+3.0$	0.596	28.1	0.0000
高岭石	$Q_{max}=29.3\times$kaolinite$+14.7$	0.058	1.17	0.2925
1.4 nm 矿物	$Q_{max}=99.6\times$1.4 nm minerals$+9.3$	0.513	20.0	0.0003
蒙脱石	$Q_{max}=3.8\times$montmorillonite$+17.0$	0.000	0.001	0.975
伊利石	$Q_{max}=105.4\times$illite$+12.2$	0.285	7.565	0.0127
三水铝石	$Q_{max}=117.6\times$gibbsite$+12.0$	0.116	2.491	0.1310

基于非离子表面活性剂在土壤/沉积物上的吸附是有机质和黏土矿物共同作用的结果,因此利用多元统计线性回归的方法研究有机质和各类黏土矿物(如蒙脱石、高岭石、伊利石等)对 Triton X-100 在 21 个土壤/沉积物上吸附的贡献。多元线性回归采用商用软件 SPSS10.0 中的多元线性回归程序和逐步回归方法,回归结果如下:

$$Q_{max}=156(69)\times \text{montmorillonite}+120(38)\times f_{oc}+105(29)\times \text{illite}+77.7(18.1)\times 1.4\ \text{nm minerals}+10.2(19.1)\times \text{kaolinite}+1.14(2.68)\quad (R^2=0.904,\ n=21) \tag{3-30}$$

其中括号内为回归系数的标准偏差(SD)。由回归方程计算得到的最大吸附量，Triton X-100 在 21 个土壤/沉积物上的计算值和实验值基本一致(图 3-78)。计算值和实验值间的偏差主要来自:①黏土矿物的 X 射线衍射测定方法为半定量方法,具有较大的误差;②不同来源的黏土矿物本身吸附能力上的差别。通过多元线性回归表明,土壤/沉积物对非离子表面活性剂的吸附是由有机质和黏土矿物共同贡献,吸附量的大小由有机质含量、黏土矿物含量及其类型共同决定。蒙脱石、有机碳、伊利石和 1.4 nm 矿物是土壤/沉积物吸附 Triton X-100 的主要成分。土壤/沉积物不同成分对 Triton X-100 的吸附能力强弱顺序为:蒙脱石＞有机碳＞伊利石＞1.4 nm 矿物≫高岭石。蒙脱石、伊利石和 1.4 nm 矿物是 2∶1 结构黏土矿物,包括一个铝氧八面体和两个硅氧四面体。这种 2∶1 结构的黏土具有很高的 Si∶Al比。高岭石是 1∶1 黏土矿物,含有相同量的硅和铝。Shen[95] 发现土壤对非离子表面活性剂的吸附与 Si∶Al 比有关,Si∶Al 比越高,吸附量越大。由于 2∶1 结构黏土比 1∶1 结构黏土的 Si∶Al 比高,因此多元线性回归得到 2∶1 结构黏土对 Triton X-100 的吸附量要比 1∶1 结构黏土的吸附量大很多。由于三水铝石的 Si∶Al 比很低,对 Triton X-100 的吸附贡献基本可以忽略。

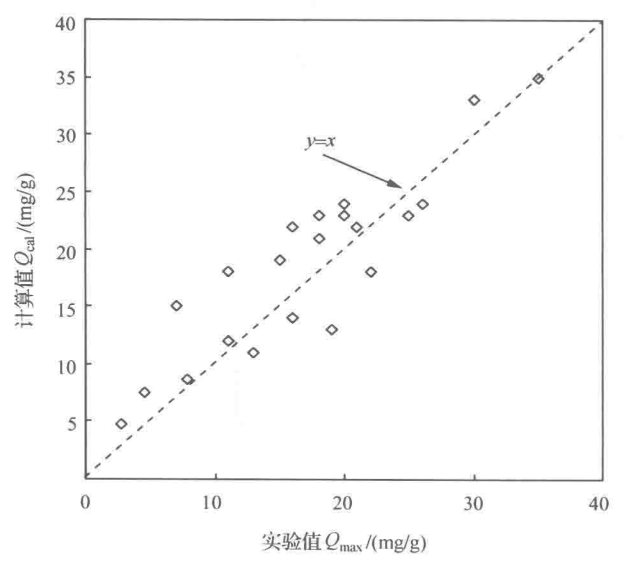


图 3-78 Triton X-100 在 21 个土壤/沉积物上的最大吸附量计算值和实验值比较

尽管已经有研究提出了有机质、蒙脱土或蛭石对非离子表面活性剂吸附有显著贡献，但研究结论有一定的偶然性和片面性[94-98]。例如，非离子表面活性剂在黏土矿物类型和含量没有显著差异的土壤/沉积物上吸附时，就会得到吸附量由有机质含量决定的结论；相反，非离子表面活性剂在有机质含量没有显著差异且黏土矿物如蒙脱石含量较高的土壤/沉积物上吸附时，就会得到吸附量由黏土矿物含量决定的结论。当然，非离子表面活性剂在有机质含量和黏土矿物种类及含量都变化时，就会得到吸附量难以判断来源的结果。通过多元线性回归得到的结论避免了上述片面性和偶然性。根据线性回归的结果可以预测和客观评价土壤/沉积物对非离子表面活性剂的吸附，而且较好地解释了以前的研究结论。根据多元回归结果，伊利石对 Triton X-100 也有很强的吸附能力，这一现象一直没有引起研究人员的注意。通过比较沉积物 10 和沉积物 16 对 Triton X-100 的吸附量，可以证明伊利石对非离子表面活性剂吸附的重要作用。尽管沉积物 10 比沉积物 16 含有更高的有机碳和高岭石，但沉积物 16 比沉积物 10 含有更高的伊利石含量，导致其对 Triton X-100 的吸附量也比沉积物 10 更高。

为证明多元统计回归结果的准确性，进一步研究了 Triton X-100 在蒙脱石、高岭石和腐殖酸上的吸附行为，其吸附等温线见图 3-79。蒙脱石、高岭石和腐殖酸对 Triton X-100 的最大吸附量分别为 135 mg/g、8.3 mg/g 和 55 mg/g。蒙脱石对 Triton X-100 的吸附量要远远大于高岭石。根据腐殖酸的最大吸附量，可以计算得到有机碳的吸附能力为 $Q_{oc}=Q_{max}/f_{oc}\approx 102$ mg/g。多元线性回归得到的

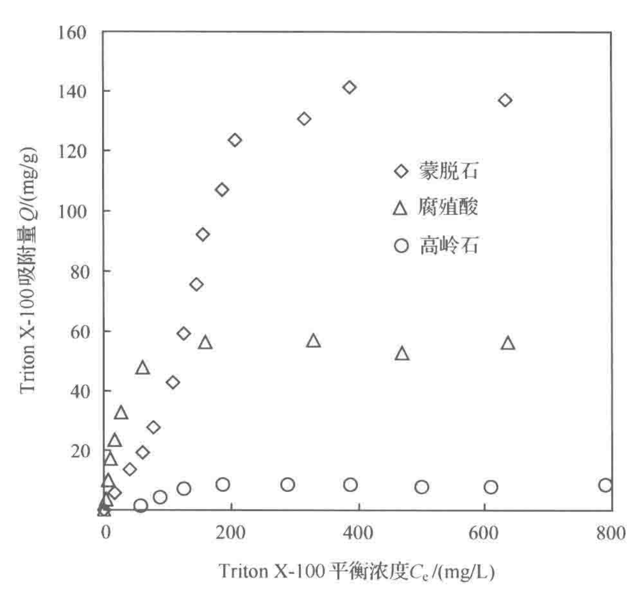


图 3-79　Triton X-100 在蒙脱石、高岭土和腐殖酸上的吸附等温线

蒙脱石、高岭石和有机碳的吸附能力分别为156(SD=69) mg/g、10.2(SD=19.1) mg/g和120(SD=38) mg/g。显然,通过多元线性回归得到的各成分吸附能力与纯物质研究得到的结果基本一致。因此,多元线性回归结果的准确性较好。这也表明黏土矿物间以及与有机质间对Triton X-100的吸附不会产生协同影响。

3.6.2 表面活性剂对有机污染物土壤固-液界面行为的影响及机理

以萘、芘、菲等PAHs为代表,重点研究了Triton X-100对PAHs在水/土壤界面间吸附行为的影响,试图探明表面活性剂对土壤中有机污染物迁移行为的影响,进而探讨表面活性剂对土壤有机污染物的临界洗脱浓度,为有效利用表面活性剂的增溶-洗脱作用,修复/缓解土壤有机污染提供理论依据[99]。试验了在不同浓度表面活性剂存在下菲、萘、芘在土壤/水界面的吸附行为,Triton X-100存在下,菲在土壤上等温吸附曲线的线性相关系数在0.987~0.999之间。在表面活性剂存在下,PAHs在土壤/水体系中迁移行为包括吸附在土壤有机质和被土壤吸附的Triton X-100形成的有机相中、分配在表面活性剂溶液的单体或胶束中。有机物在土壤-水-表面活性剂体系中的吸附作用的大小常用表观吸附系数(K_d^*)来描述[26,101]:

$$K_d^* = K_d \times \frac{1 + f_{sf}K_{sf}/K_d}{1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}} \tag{3-31}$$

式中,K_d^*为表面活性剂存在下PAHs在土壤上的表观吸附系数;K_d为PAHs在土壤上的吸附系数;K_{sf}为土壤上吸附态Triton X-100对PAHs的吸附系数;f_{sf}为吸附在土壤上Triton X-100的量;X_{mn}为溶液中表面活性剂单体浓度(当$X \leqslant$ CMC, $X_{mn}=X$;当$X>$CMC,$X_{mn}=$CMC);X_{mc}为溶液中以胶束形式存在的表面活性剂浓度(当$X \leqslant$CMC, $X_{mc}=0$;当$X>$CMC,$X_{mc}=X-$CMC);X为溶液中表面活性剂的总浓度;K_{mn}是溶质在表面活性剂单体和水之间的分配系数;K_{mc}是溶质在表面活性剂胶束和水之间的分配系数。不同Triton X-100浓度下,PAHs在土壤上的表观吸附系数K_d^*见表3-31。

由表3-31可得,Triton X-100对萘、芘、菲在土壤/水界面的吸附行为影响显著,影响程度与土壤有机质含量(f_{oc})、有机污染物本身的性质(K_{ow}、S)、表面活性剂浓度有关。对溶解度较小的菲,当土壤有机碳含量较低时,如$f_{oc}=0.51\%$(水稻土)、1.28%(潮土),表观吸附系数(K_d^*)和吸附系数(K_d)的比值(K_d^*/K_d)大于1,且随Triton X-100加入量的增大而增大;而当表面活性剂达到最大吸附量之后,K_d^*/K_d则小于1;当土壤有机碳含量较高时,$f_{oc}=3.31\%$(红壤1)、6.48%(红壤2)时,K_d^*/K_d小于1,且随表面活性剂浓度的增大而减小。

对芘,在$f_{oc}=0.51\%$、1.28%、3.31%、6.48% 4种土壤(水稻土、潮土、红壤1、红壤2)上K_d^*/K_d均大于1,且随表面活性剂浓度增大而增大,Triton X-100达到最大吸附量后,K_d^*/K_d值有所下降。对萘,在表面活性剂浓度较低时,对K_d^*值

表 3-31　不同浓度 Triton X-100 存在下 PAHs 在 4 种土壤上的表观吸附系数（K_d^*，K_{oc}^*）

多环芳烃	Triton X-100 起始浓度 /(μg/mL)	K_d^*				K_{oc}^*
		水稻土	潮土	红壤 1	红壤 2	
菲	0	72.80	128.1	475.7	758.4	11 894
	62.93	91.18	147.0	453.8	691.2	10 351
	125.8	101.9	167.5	379.7	645.7	9 171
	251.7	161.5	195.6	358.1	562.2	6 841
	377.6	50.05	82.54	313.2	415.7	6 379
芘	0	16.22	29.16	50.04	94.32	1 281
	62.93	21.53	31.41	82.88	107.8	1 493
	125.8	33.05	31.40	88.81	129.3	1 761
	251.7	—	50.63	111.8	160.9	2 073
	377.6	—	39.67	106.8	135.5	1 782
萘	0	5.49	10.13	19.75	35.95	504.7
	6.27	3.97	8.71	19.72	31.71	436.0
	9.41	4.63	9.83	19.62	33.05	467.2
	12.54	4.39	11.69	18.93	37.43	528.2
	62.72	8.59	11.02	20.54	36.34	470.8
	250.9	11.66	12.37	23.90	35.78	422.0
	282.3	11.66	16.91	27.17	37.62	426.3
	313.6	12.86	13.99	29.40	37.14	428.8

影响较小，但与 K_d 相比有所降低，主要是由于低吸附的 Triton X-100 未能积聚形成有效吸附相，同时有部分 Triton X-100 溶解于 SOM 中而改变其性质；在表面活性剂浓度较高时，对 $f_{oc}=0.51\%$、1.28%、3.31%的土壤（水稻土、潮土、红壤 1）K_d^*/K_d 均大于 1，且随表面活性剂浓度增大而增大；对 $f_{oc}=6.48\%$的红壤 2，K_d^*/K_d 则小于 1。

当加入的 Triton X-100 浓度小于 2 CMC 时，表面活性剂在土壤上还没达到饱和吸附量，对 $f_{oc}=0.51\%$、1.28%的土壤，共存的 Triton X-100 增加土壤对菲的吸附作用，即 K_d^*/K_d 大于 1，且随 Triton X-100 浓度的增大而增大，这是由于吸附态 Triton X-100 对菲吸附作用的相对增大值（$f_{sf}K_{sf}/K_d$）大于溶解态 Triton X-100 增溶作用的相对增大值（$X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$）；而对 $f_{oc}=3.31\%$、6.48%的红壤，则降低土壤对菲的吸附作用，即 K_d^*/K_d 比值小于 1，并随 Triton X-100 浓度的增大而减小，这是由 $f_{sf}K_{sf}/K_d<(X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc})$引起的。当加入的 Triton X-100 浓度大于 2 CMC 时，Triton X-100 在土壤上达到饱和吸附量，增加的表面活性剂

只增大对菲的增溶作用($X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$),此时 $f_{sf}K_{sf}/K_d \ll X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$,所以大大降低了土壤对菲的吸附作用。由此可见,非离子表面活性剂对 PAHs 在土壤/水界面间吸附行为的影响是吸附态和溶解态 Triton X-100 对菲吸附和增溶共同作用的结果。

对有机碳含量较高的土壤,Triton X-100 将降低土壤对 PAHs 的吸附作用,增大其迁移性。对有机碳含量较低的土壤,在 Triton X-100 浓度较低时,则增大对 PAHs 的吸附作用,从而降低其迁移能力;在 Triton X-100 浓度较高时,则将降低对 PAHs 的吸附作用。在表面活性剂加入量相同时,将 PAHs 的 K_d^*/K_d 比值与土壤有机碳含量 f_{oc} 作图可得,K_d^*/K_d 比值随土壤有机质含量 f_{oc} 的增加而减少(图 3-80)。在图左上角,K_d^*/K_d 大于 1,说明对有机碳含量较低的土壤,为有效利用 SER 技术,要投加较高浓度(>2 CMC)的 Triton X-100;而在图右下角,K_d^*/K_d 小于 1,说明对有机碳含量较高的土壤,施加较低浓度的 Triton X-100 即可利用 SER 技术有效修复有机污染土壤。

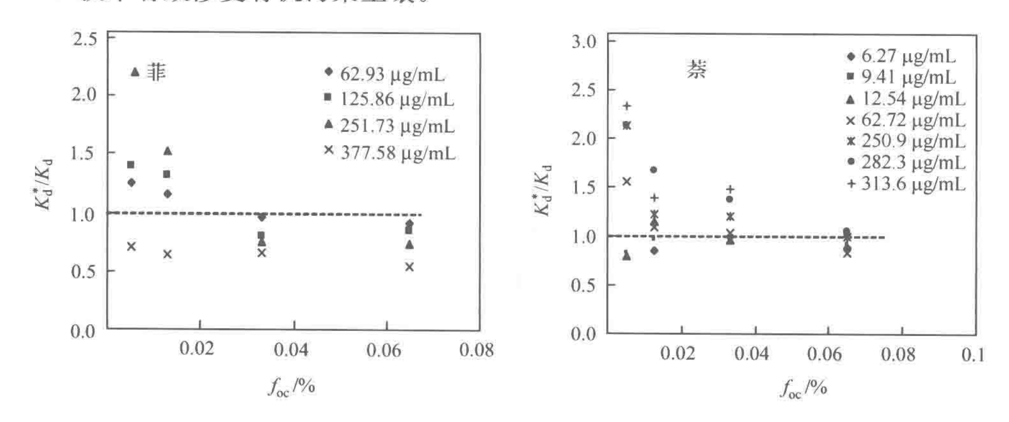


图 3-80 菲和萘的 K_d^*/K_d 比值与土壤有机碳含量之间的关系

$f_{sf}K_{sf}/K_d$ 与 $X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$ 之间的相对大小随表面活性剂浓度增大而发生变化。当 $f_{sf}K_{sf}/K_d < X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$ 时,表面活性剂将会增溶-洗脱土壤上的有机污染物,此时的表面活性剂平衡浓度为临界洗脱浓度(critical washing concentration, CWC)(X_0),与有机污染物本身的性质(S、K_{ow})和土壤有机碳含量有关。对同一种土壤,当有机污染物的溶解度降低时,表面活性剂对其增溶能力增大,即 $X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$ 值增大;而 $f_{sf}K_{sf}/K_d$ 表示有机污染物在吸附态表面活性剂和 SOM 上吸附的相对大小(相对值),一般不受有机污染物性质影响。因此,随有机污染物的溶解度降低,容易出现 $f_{sf}K_{sf}/K_d < X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$,即 X_0 值降低。对萘、芘、菲,Triton X-100 要产生增溶-洗脱作用的浓度则逐渐降低。对同一种有机污染物,当土壤有机碳含量增加时,SOM 对有机污染物的吸附作用(K_d)增大,造成 $f_{sf}K_{sf}/K_d$ 减小,故容易出现 $f_{sf}K_{sf}/K_d < X_{mn}K_{mn}+X_{mc}K_{mc}$,即 X_0 值降低。

土壤吸附非离子有机化合物(NOCs)体系中,NOCs以溶解态和土壤吸附态两种形式存在;当在该体系中加入 Triton X-100 时,NOCs存在形式则增加了3相,即 Triton X-100 单体和胶束的溶解态、吸附在土壤上 Triton X-100 的吸附态(图3-81),相应的界面从1个增加到12个,而相互独立的界面参数为4个,即 K_d、K_{mn}、K_{mc}、K_{sf}。

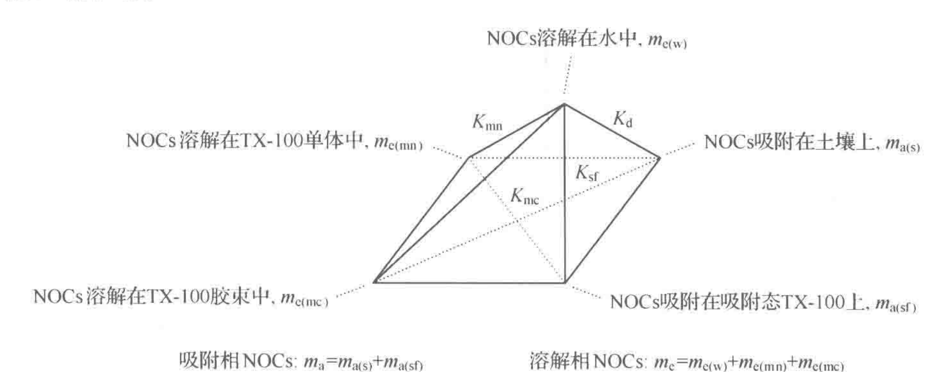


图3-81　NOCs在TX-100-土壤-水体系中的分布

由式(3-31)可得,Triton X-100 对 PAHs 在土壤-水体系中迁移行为的影响取决于 Triton X-100 本身在土壤-水体系的吸附行为(X_{sf}、X_{mn}、X_{mc})、PAHs在土壤上的吸附行为(K_d)、吸附态的 Triton X-100 对 PAHs 的吸附作用(K_{sf})、溶解态的 Triton X-100 对 PAHs 的增溶作用(K_{mn}和 K_{mc})。X_{sf}、X_{mn}、X_{mc}值可由 Triton X-100 在土壤上的吸附数据得到;K_d 值由菲在土壤/水界面吸附数据得到(参见表3-31);PAHs 的 K_{mn}和 K_{mc}数据可由增溶实验得到,也可由文献数据得到。

菲和萘的 K_{mn}和 K_{mc}可由文献[100,101]得到(表3-32)。由于芘的性质与菲、萘、芘相似,故其 K_{mn}和 K_{mc}数据可用菲、萘、芘的 $\log K_{mn} \sim \log K_{ow}$ 和 $\log K_{mc} \sim \log K_{ow}$ 关系模式来计算,它们的关系为

$$\log K_{mn} = 0.345\log K_{ow} + 2.363 \tag{3-32}$$

$$\log K_{mc} = 1.131\log K_{ow} + 0.797 \tag{3-33}$$

菲、萘、芘、芘的 $\log K_{mn}$、$\log K_{mc}$、$\log K_{ow}$数据见表3-32。

表3-32　Triton X-100 存在下芘的 K_{mn}、K_{mc}估算值[103]

有机污染物	$\log K_{ow}$	$\log K_{mn}$	$\log K_{mc}$
菲	4.45	3.82	5.97
萘	3.29	3.52	4.48
芘	4.90	4.11	6.24
芘	3.72	3.64	5.05

将已知的一些参数代入式(3-31),可求得 PAHs 在吸附态 Triton X-100 上的吸附系数(K_{sf})。K_{sf}的单位为 mL/g,可与 K_{mn}、K_{mc}值相比较。为了与土壤的 K_{oc}相比较,将 K_{sf}转化为吸附态 Triton X-100 有机碳标化的吸附系数(K_{sf}^{oc}),相关数据见表 3-33。结果表明,K_{sf}或 K_{sf}^{oc}值与表面活性剂浓度、有机污染物性质有关。估算得到的 K_{sf}或 K_{sf}^{oc}值随 Triton X-100 加入浓度升高而增大,吸附态 Triton X-100 的聚集状态影响其吸附容量。PAHs 的 K_{sf}或 K_{sf}^{oc}值与有机污染物的溶解度(S_w)呈负相关,与 K_{ow}呈正相关:萘<芘<菲。对上述三种多环芳烃,K_{sf}、K_{mc}、K_{mn}大小顺序为:$K_{sf}>K_{mc}>K_{mn}$,表明大部分 PAHs 被吸附到土壤上,一部分 PAHs 溶解在 Triton X-100 胶束相中,很少部分溶解在水相中。$K_{sf}^{oc}>K_{oc}$表明,吸附态 Triton X-100 对 PAHs 的吸附作用大于土壤本身 SOM 的吸附作用。上述分析表明,吸附态和溶解态的 Triton X-100 对 PAHs 分别为强吸附和强的增溶介质。因此,土壤和水相中 Triton X-100 的浓度分布决定其对 PAHs 的土壤/水界面吸附行为。

表 3-33 PAHs 在吸附态 Triton X-100 上的吸附系数估算值($\log K_{sf}$、$\log K_{sf}^{oc}$)

PAHs	Triton X-100 起始浓度/(μg/mL)	水稻土		潮土		红壤 1		红壤 2	
		$\log K_{sf}$	$\log K_{sf}^{oc}$	$\log K_{sf}$	$\log K_{sf}^{oc}$	$\log K_{sf}$	$\log K_{sf}^{oc}$	$\log K_{sf}$	$\log K_{sf}^{oc}$
菲	62.93	6.38	4.98	6.48	5.08	6.44	5.04	6.75	5.35
	125.8	6.37	4.97	6.53	5.13	6.11	4.71	6.74	5.34
	251.7	8.02	6.62	8.04	6.63	7.49	6.08	8.39	6.99
	377.6	7.98	6.58	8.15	6.75	8.29	6.89	8.86	7.45
芘	62.93	5.70	4.30	5.61	4.21	6.19	4.79	6.18	4.78
	125.8	5.90	4.49	5.55	4.14	6.05	4.65	6.28	4.87
	251.7	—	—	6.56	5.15	6.31	4.91	6.97	5.56
	377.6	—	—	6.89	5.46	6.90	5.50	7.43	6.02
萘	62.72	5.37	3.96	5.09	3.69	5.03	3.63	5.39	3.99
	250.9	5.84	4.44	5.77	4.36	5.42	4.01	6.11	4.71
	282.3	5.93	4.53	6.02	4.62	5.29	3.89	6.34	4.94
	313.6	6.11	4.71	6.07	4.67	5.81	4.41	6.49	5.09

综上分析,表面活性剂可以调控有机污染物的土壤固-液界面分配行为及生物有效性,调控效果受表面活性剂、土壤和有机污染物性质影响。一定条件下,表面活性剂可增强吸附固定土壤有机污染物,阻控植物吸收积累,生产安全农产品(详见第 4 章)。表面活性剂也可增溶-洗脱土壤有机污染物,修复有机污染场地/土壤;或用表面活性剂将吸附在土壤固相上的有机污染物增溶-洗脱到土壤溶液中,并促进微生物降解和植物吸收有机污染物,实现表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染农田土壤(详见第 5 章)。

参考文献

[1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environ Health Persp, 1999, 107: 907-938

[2] Stokes J D, Paton G I, Semple K T. Behaviour and assessment of bioavailability of organic contaminants in soil: Relevance for risk assessment and remediation. Soil Use and Management, 2006, 21: 475-486

[3] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003

[4] Chiou C T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. New York: John Wiley & Sons, 2002

[5] West C C, Harwell J H. Surfactants and subsurface remediation. Environ Sci Technol, 1992, 26: 2324-2330

[6] Chenu C, Stotzky G. Interactions between microorganisms and soil particles: An overview. *In*: Huang P M, Bollag J M, Senesi N. Interactions Between Soil particles and Microorganisms. Chichester: John Wiley & Sons, 2002

[7] Pignatello J J. Fundamental issues in sorption related to physical and biological remediation of soils. Nato Sci. Seri. 4. Earth Environ Sci, 2006, 69: 41-68

[8] Boyd S A, Lee J-F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature, 1988, 333: 345-347

[9] Lee J-F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. Environ Sci Technol, 1989, 23: 1365-1372

[10] Yang K, Zhu L, Xing B. Enhanced soil washing of phenanthrene by the mixed solutions of TX100 and SDBS. Environ Sci Technol, 2006, 40: 4274-4280

[11] McRae S G. Practical Pedology. Chichester: Ellis Horwood limited, 1988

[12] Lambert C M. Omega (X), a useful index of soil sorption equilibria. J Agric Food Chem, 1968, 16: 340-343

[13] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res, 1979, 13: 241-248

[14] Kenaga E E, Goring C A I. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. *In*: Eaton J C, Parrish P R, Hendricks A C. Aquatic Toxicology. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1980

[15] Kile D E, Chiou C T, Zhou H, et al. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. Environ Sci Technol, 1995, 29: 1401-1406

[16] Haderleln S B, Schwarzenbach R P. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. Environ Sci Technol, 1993, 27: 316-326

[17] Haderlein S B, Weissmahr K W, Schwarzenbach R P. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. Environ Sci Technol, 1996, 30: 612-622

[18] Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6881-6895

[19] 陈宝梁，周丹丹，朱利中，沈学优. 生物炭吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理. 中国科学 B

辑:化学，2008，38(6)：530-537 [Chen B L，Zhou D D，Zhu L Z，Shen X Y. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution. Sci China Ser B，2008，51(5)：464-472]

[20] Schmidt M W I，Skjemstad J O，Gehrt E，Ogel-Knabner I. Charred organic carbon in German chernozemic soils. Eur J Soil Sci，1999，50：351-365

[21] Chiou C T，Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. Environ Sci Technol，1998，32：338-343

[22] Chiou C T，Kile D E，Rutherford D W，et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions：Potential sources of the sorption nonlinearity. Environ Sci Technol，2000，34：1254-1258

[23] Yang K，Xing B S. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase：Polanyi theory and its application. Chem Rev，2010，110(10)：5989-6008

[24] Yang K，Zhu L Z，Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. Environ Sci Technol，2006，40：1855-1861

[25] Zajic J E，Seffens W. Biosurfactants. CRC Crit Rev Microbiol，1984，5：87-107

[26] Lee J F，Liao P M，Kao C C，et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids. J Collid Interface Sci，2000，229：445-452

[27] Rouse J D，Sabatini D A，Suflita J M. Influence of surfactants on microbial degradation of organic compounds. Crit Rev Environ Sci Technol，1994，24：325-370

[28] Sun S，Boyd S A. Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a petroleum sulfonate—oil surfactants. Environ Sci Technol，1993，27：1340-1346

[29] Zhu L Z，Ruan X X，Chen B L，Zhu R L. Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethyla-mmonium cation. Chemosphere，2008，70(11)：1987-1994

[30] Ruan X X，Zhu L Z，Chen B L. Adsorptive characteristics of the siloxane surfaces of reduced-charge bentonites saturated with tetramethyl-ammonium cation. Environ Sci Technol，2008，42：7911-7917

[31] Yang K，Zhu L，Lou B，Chen B. Significance of natural organic matter in nonlinear sorption of 2,4-dichlorophenol onto soils/sediments. Water Resour Res，2004，40：w01603

[32] Yang K，Zhu L，Lou B，Chen B. Correlations of nonlinear sorption of organic solutes with soil/sediment physicochemical properties. Chemosphere，2005，61：116-128

[33] Xing B，Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in Glassy(Vinyl Chloride) and soil organic matter. Environ Sci Technol，1997，31：792-799

[34] Huang W，Yong T，Schlautman M A，et al. A distributed reactitivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. Environ Sci Technol，1997，31：1703-1710

[35] Xia G，Ball W P. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. Environ Sci Technol，1999，33：262-269

[36] Chiou C T，Peters L J，Fried V H. A Physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. Science，1979，206：831-832

[37] Schwarzenbach R P，Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater：Laboratory sorption studies. Environ Sci Technol，1981，15：1360-1367

[38] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D A. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. Environ Sci Technol, 1983, 17: 227-231

[39] Briggs G G J. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J Agric Food Chem, 1981, 29: 1050-1059

[40] Means J C, Wood S G, Hasset J J, Banwart W L. Sorption of amino-and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediment and soils. Environ Sci Technol, 1982,16:93-98

[41] Brown D S, Karichoff S W, Flogg E W. Empirical prediction of organic pollutant sorption in natural sediments. J Environ Qual, 1981,10:382-386

[42] Rao P S C, Davidson J M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. *In*: Overocash M R, Davidson I M. Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution. An Arbor:Ann Arbor Science Publisher Inc. , 1980

[43] Kawamoto K, Urano K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (Ⅱ). Adsorption constant to soil. Chemsphere, 1989,19:1223-1231

[44] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1-11

[45] Gunasekara A S, Simpson M J, Xing B. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acid. Environ Sci Technol, 2003,37: 852-858

[46] Salloum M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. Environ Sci Technol, 2002,36: 1953-1958

[47] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1254-1258

[48] Kwon S, Pignatello J J. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N_2-probed surface properties of natural sorbents. Environ Sci Technol, 2005, 39: 7932-7939

[49] Xia G, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in high-organic soil. Environ Sci Technol, 2001,35: 84-94

[50] Saltzman S, Kliger L, Yaron B. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. J Agric Food Chem, 1972,20:1224-1226

[51] Yost E C, Anderson M A. Absence of phenol adsorption on goethite. Environ Sci Technol, 1984,18: 101-106

[52] Haque R, Lindstrom F T, Freed V H, Sexton R. Kinetic study of the sorption of 2,4-D on some clays. Environ Sci Technol, 1968,2:207-211

[53] Li Y, Gupta G. Adsorption/desorption of hydrocarbons on clay minerals. Chemospere, 1994, 28: 627-638

[54] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2432-2440

[55] Yaws C L, Nijhawan S, Bu L, Balundgi D R. Soil sorption coefficient. *In*: Yaws C L. Chemical Properties Handbooks. 1st. New York:Mcgraw-Hill,1999

[56] Schellenberg K, Leuenberger C, Schwarzenbach R P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. Environ Sci Technol, 1984,18: 652-657

[57] Leo A, Hansch C, Elkins D. Partition coefficients and their uses. Chem Rev, 1971, 71: 525-616

[58] Yang K, Xing B S. Sorption of phenanthrene by humic acid-coated nanosized TiO_2 and ZnO. Environ Sci Technol, 2009, 43: 1845-1851

[59] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: The role of polarity and accessibility. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6138-6146

[60] Chen B L, Xing B S. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite. Environ Sci Technol, 2005, 39(21): 8315-8323

[61] Wild E, Dent J, Thomas G O, Jones K C. Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: Further studies utilizing two-photon excitation microscopy. Environ Sci Technol, 2006, 40: 907-916

[62] Komp P, McLachlan M S. The kinetics and reversibility of the partitioning of polychlorinated biphenyls between air and ryegrass. Sci Total Environ, 2000, 250: 63-71

[63] Tegelaar E W, Mattbezing R M, Jansen J B H. Possible origin of n-alkanes in high wax crude oils. Nature, 1989, 342: 529-531

[64] Kögel-Knabner I, Hatcher P G, Tegelaar E W, de Leeuw J W. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state ^{13}C-NMR and analytical pyrolysis. Sci Total Environ, 1992, 113: 89-106

[65] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. Environ Sci Technol, 2008, 42(14): 5137-5143

[66] Chen B L, Chen Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. Chemosphere, 2009, 76(1): 127-133

[67] Zhang H, Voroney R P, Price G W. Effects of biochar amendments on soil microbial biomass and activity. J Environ Qual, 2014, 43(6): 2104-2114

[68] Peake L R, Reid B J, Tang X Y. Quantifying the influence of biochar on the physical and hydrological properties of dissimilar soils. Geoderma, 2014, 235: 182-190

[69] Bakshi S, He Z L, Harris W G. Biochar amendment affects leaching potential of copper and nutrient release behavior in contaminated sandy soils. J Environ Qual, 2014, 43(6): 1894-1902

[70] Zhang M, Shu L, Shen X F, et al. Characterization of nitrogen-rich biomaterial-derived biochars and their sorption for aromatic compounds. Environ Pollut, 2014, 195: 84-90

[71] Das S K, Avasthe R K, Singh R, Babu S. Biochar as carbon negative in carbon credit under changing climate. Current Sci, 2014, 107(7): 1090-1091

[72] Hua L, Lu Z Q, Ma H R, Jin S S. Effect of biochar on carbon dioxide release, organic carbon accumulation, and aggregation of soil. Environ Prog Sustain Energ, 2014, 33(3): 941-946

[73] Ameloot N, Neve S, Jegajeevagan K, et al. Short-term CO_2 and N_2O emissions and microbial properties of biochar amended sandy loam soils. Soil Biol Biochem, 2013, 57: 401-410

[74] Sparrevik M, Field J L, Martinsen V, et al. Life cycle assessment to evaluate the environmental impact of biochar implementation in conservation agriculture in Zambia. Environ Sci Technol, 2013, 47(3): 1206-1215

[75] Karanfil T, Kilduff J E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic

compounds. 1. Priority pollutants. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3217-3224

[76] Paulsen P D, Moore B C, Cannon F S. Applicability of adsorption equations to argon, nitrogen, and volatile organic compound adsorption onto activated carbon. Carbon, 1999, 37: 1843-1853

[77] Mahajan O M P, Walker J R, Phillip L. Effect of inorganic matter removal from coals and chars on their surface areas. Fuel, 1979, 58: 333-337

[78] Allen-King R, MGrathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. Adv Water Resour, 2002, 25: 985-1016

[79] Nguyen T H, Cho H H, Poster D L, Ball W P. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char. Environ Sci Technol, 2007, 41: 1212-1217

[80] Yang K, Xing B S. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. Environ Pollut, 2007, 145: 529-537

[81] Yang K, Wu W H, Jing Q F, et al. Aqueous adsorption of aniline, phenol and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. Environ Sci Technol, 2008, 42: 7931-7936

[82] Wu W H, Chen W, Lin D H, Yang K. Influence of surface oxidation of multiwalled carbon nanotubes on the adsorption affinity and capacity of polar and nonpolar organic compounds in aqueous phase. Environ Sci Technol, 2012, 46 (10): 5446-5454

[83] Maddox M W, Gubbins K E. Molecular simulation of fluid adsorption in buckytubes. Langmuir, 1995, 11: 3988-3996

[84] Ismail I M K, Rodgers S L. Comparisons between fullerene and forms of well-known carbons. Carbon, 1992, 30: 229-239

[85] Cho H H, Smith B A, Wnuk J D, et al. Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes. Environ Sci Technol, 2008, 42: 2899-2905

[86] Wu W H, Jiang W, Zhang W D, et al. Influence of functional groups on desorption of organic compounds from carbon nanotubes into water: Insight into desorption hysteresis. Environ Sci Technol, 2013, 47(15): 8373-8382

[87] Yang K, Wang X L, Zhu L Z, Xing B S. Competitive sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on carbon nanotubes. Environ Sci Technol, 2006, 40: 5804-5810

[88] Yang K, Wu W H, Jing Q F, et al. Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes. Environ Sci Technol, 2010, 44(8): 3021-3027

[89] Yang K, Lin D H, Xing B S. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides. Langmuir, 2009, 25: 3571-3576

[90] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Sorption of phenanthrene by nanosized alumina coated with sequentially extracted humic acids. Environ Sci Pollut Res, 2010, 17(2): 410-419

[91] Yang K, Jing Q F, Wu W H, et al. Adsorption and conformation of a cationic surfactant on single-walled carbon nanotubes and their influence on naphthalene sorption. Environ Sci Technol, 2010, 44(2): 681-687

[92] Jing Q F, Yi Z L, Lin D H, et al. Enhanced sorption of naphthalene and *p*-Nitrophenol by nano-SiO_2 modified with a cationic surfactant. Water Res, 2013, 47(12): 4006-4012

[93] Zhu L Z, Yang K, Luo B F, Yuan B H. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto sediments/soils.

Water Res，2003，37：4792-4800

[94] Podoll R T，Irwin K C，Brendlinger S B. Sorption of water-soluble oligomers on sediments. Environ Sci Technol，1987，21：562-568

[95] Shen Y H. Sorption of nonionic surfactants to soil：The role of soil mineral composition. Chemosphere，2000，41：711-716

[96] Paterson I F，Chowdhry B Z，Carey P J，Leharne S A. Examination of adsorption of ethylene oxide-propylene oxide triblock copolymers to soil. J Contam Hydrol，1999，40：37-51

[97] Brownawell B J，Chen H，Zhang W，Westall J C. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials. Environ Sci Technol，1997，31：1735-1741

[98] Salloum M J，Dudas M J，McGill W B，Murphy S M. Surfactant sorption to soil and geologic sample with varying mineralogical and chemical properties. Environ Toxic Chem，2000，19：2436-2442

[99] Zhu L Z，Chen B L，Tao S，Choiu C T. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactant. Envrion Sci Technol，2003，37(17)：4001-4006

[100] Edwards D A，Luthy R G，Liu Z B. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. Environ Sci Technol，1991，25(4)：127-133

[101] Park J-W，Boyd S A. Sorption of chlorobiphenls in sediment-water systems containing nonionic surfactants. J Environ Qual，1999，28：945-952

第4章　土壤-植物系统有机污染阻控原理与缓解技术

土壤中污染物可进入农作物，影响农产品安全，危害人体健康。土壤污染严重时还可能影响农作物生长，使其减产乃至绝收。我国耕地资源短缺，在部分土壤污染地区仍需安全生产农产品。因此，如何在轻污染土壤地区生产安全农产品是我国乃至世界各国亟待解决的重大问题，是国内外土壤和环境科学界共同关注的热点问题之一。

长期以来，国内外学者非常关注土壤-植物系统中 PAHs 等有机污染物的迁移转化[1-2]。许多研究者认为，土壤环境中疏水性有机污染物往往被土壤固相牢固吸附，不易被植物吸收或传输[3]。因此，不少文献报道了植物茎叶吸收空气中 PAHs 的行为[4-5]。事实上，植物也可从土壤中吸收 PAHs[6-8]。然而，迄今有关 PAHs 等有机污染物在土壤-植物系统中迁移和分配过程尚不完全清楚，植物吸收与污染强度的关系、不同植物的富集能力与污染物性质、植物组成关系等诸多问题仍有待深入研究。

显然，无论是污染土壤防治，还是安全农产品生产都必须最大限度地固定土壤有机污染物。能否用表面活性剂、生物炭等调控有机污染物的界面行为，截留固定土壤中的有机污染物，降低其生物有效性，阻止其向作物迁移积累，以确保农产品安全？亟须探明表面活性剂、生物炭等阻控缓解土壤有机污染的效果、影响因素以及生态风险等关键问题，以制定经济高效的土壤有机污染阻控与缓解技术。

本章以 PAHs 为有机污染物的代表，在阐明植物脂肪和碳水化合物吸附 PAHs 的基础上，系统探讨多种植物对土壤中 PAHs 的吸收积累作用，阐述了植物吸收与土壤污染强度、污染物性质、植物组成等的关系，修正了植物吸收积累有机污染物的预测模型，深入探讨了土壤-植物系统中有机污染物迁移积累的阻控机制，初步分析表面活性剂、生物炭对土壤 PAHs 污染的阻控效果及影响因素，为缓解土壤有机污染、合理利用农业资源、防止农产品污染等提供科学依据。

4.1　植物脂肪和碳水化合物对 PAHs 的吸附作用及影响因素

植物吸收积累有机污染物被认为是有机污染物在植物有机组分和环境介质之间的分配过程[9]。探明植物有机组分吸附有机污染物的作用、机理及相对贡献，对

深入了解植物吸收有机污染物的机制有重要意义。植物有机组分可分为疏水性的脂肪类物质和亲水性的碳水化合物类物质，其中脂肪被认为是有机污染物在植物体内的主要吸收积累部位[9-11]。Chiou 等[9]认为，由于辛醇的结构性质与脂肪类似，可将其作为脂肪的替代物来研究；相应地，可用辛醇-水分配系数(K_{ow})替代脂肪-水分配系数(K_{lip})。亲水的碳水化合物类物质对疏水性有机污染物的吸附能力相对较弱，在研究植物吸收积累疏水性有机污染物的过程中往往被忽视[12]；相关植物吸收积累污染物的预测模型中疏水性有机污染物在碳水化合物-水间分配系数也通常被低估，甚至忽略不计[9]。

相对于脂肪含量，植物体中碳水化合物质量分数占绝大部分，但迄今尚无定量描述其对有机污染物的吸附性能，需要重新评估植物吸收有机污染物过程中碳水化合物的相对贡献。实际环境中，多种污染物往往同时存在，植物吸收过程中同类有机污染物是否存在竞争现象以及不同类型污染物之间是否有交互作用，目前尚不清楚。另外，土壤酸度、盐度、环境温度等均会影响植物各组分吸附有机污染物的能力，进而影响植物吸收积累有机污染物，故需要研究环境因素对植物有机组分吸附有机污染物的影响。

为此，以萘、苊、芴、菲、芘五种 PAHs 作为疏水性有机污染物代表，研究其在黑麦草根系碳水化合物及脂肪中的吸附作用及影响因素，改进植物吸附有机污染物的预测模型，定量描述碳水化合物及脂肪在吸附有机污染物中的相对贡献，为深入了解植物吸收积累有机污染物的机理及其调控技术提供参考[13]。

4.1.1 黑麦草根系脂肪和碳水化合物吸附 PAHs

1. 黑麦草根系吸附 PAHs

萘、苊、芴、菲、芘在黑麦草根组织上的等温吸附线均呈显著的线性，相关系数 R^2 均大于 0.98，表明吸附机理主要是分配作用。线性等温吸附方程和根-水分配系数(K_r)见表 4-1。K_r随 PAHs 疏水性增强而增大。

表 4-1 PAHs 在黑麦草根系上的等温吸附方程和吸附系数 K_r

PAHs	等温吸附方程	R^2	K_r/(L/kg)
萘	$Q=8.351C_w$	0.9869	8.351
苊	$Q=42.82C_w$	0.9967	42.82
芴	$Q=69.28C_w$	0.9964	69.28
菲	$Q=175.4C_w$	0.9966	175.4
芘	$Q=833.8C_w$	0.9972	833.8

注：Q 为吸附量；C_w为平衡浓度

植物吸收土壤中有机污染物主要为被动吸收过程，即污染物沿浓度梯度方向被动扩散的过程，因此，植物吸收过程可以看作有机污染物在土壤固相-水相、植物水相-土壤水相、植物有机相-植物水相之间一系列连续分配过程[9]。由此，可以通过吸附实验得到有机污染物在植物体(或某部位)与溶液间的分配系数，确定植物体对有机污染物的吸附能力。植物碳水化合物和脂肪对有机污染物的吸附能力被认为是植物吸收积累有机污染物的最大限值，可由公式(4-1)预测[9]：

$$Q = (f_{\mathrm{lip}}K_{\mathrm{lip}} + f_{\mathrm{ch}}K_{\mathrm{ch}} + f_{\mathrm{pw}})C_{\mathrm{w}} \tag{4-1}$$

式中，Q为有机污染物的吸附量；C_{w}为溶液中有机污染物的平衡浓度；f_{lip}、f_{ch}、f_{pw}分别为植物体中脂肪、碳水化合物和水的质量分数；K_{lip}、K_{ch}分别为有机污染物的脂肪-水和碳水化合物-水分配系数。PAHs等疏水性有机化合物，因其K_{ch}为<3的常数，且远远小于其K_{lip}，故$f_{\mathrm{ch}}K_{\mathrm{ch}}$和$f_{\mathrm{pw}}$常被忽略，$K_{\mathrm{lip}}$用相应的$K_{\mathrm{ow}}$来取代，该模型最终简化为脂肪模型：

$$Q = f_{\mathrm{lip}}K_{\mathrm{lip}}C_{\mathrm{w}} \approx f_{\mathrm{lip}}K_{\mathrm{ow}}C_{\mathrm{w}} \tag{4-2}$$

用脂肪模型预测了黑麦草根系对五种PAHs的吸附能力(图4-1)，发现脂肪模型预测值与实测值之间的差距很大。Li等[10]研究了林丹和六氯苯在大麦上的吸附，发现用植物脂肪含量和有机污染物K_{ow}预测得到的植物根系吸附有机污染物的能力远远低于实测值，且有机化合物的K_{ow}越大，其预测误差也越大。Barbour等[14]测定了苯、1,2-二氯苯、菲等有机化合物在一年生黑麦草茎叶和根系中的吸附系数，也发现类似的现象。Li等[10]认为造成这一现象的原因有可能是植物体内脂肪提取不完全而造成f_{lip}偏低，或是K_{ow}不能真实反映有机化合物的脂肪-水分配系数。事实上，植物体内除脂肪以外，碳水化合物等其他有机组分在植物吸附/吸收有机污染物的过程中起了不可忽视的作用。因此，需定量研究植物碳水化合物及脂肪对有机污染物的吸附作用。

2. 黑麦草根系脂肪对PAHs的吸附

植物脂肪通常由疏水性的长链脂肪酸构成[15]，如细胞膜上的磷脂。脂肪的强疏水性决定其在植物吸收有机污染物特别是疏水性有机污染物的过程中起重要作用[9-12]。测定了5种PAHs在植物脂肪中的吸附(图4-2)，其等温吸附线均呈良好的线性($R^2>0.99$)，是典型的分配作用，线性回归方程斜率即为PAHs在脂肪-水之间的分配系数(K_{lip})。萘、苊、芴、菲、芘的K_{lip}为1962～182 273 L/kg，随化合物K_{ow}增大而增大。

建立了K_{lip}和K_{ow}之间的对应关系(图4-3)。由图4-3(a)可知，实验测得的脂肪-水分配系数K_{lip}与K_{ow}并不相等，表明以往假设中用K_{ow}来代替K_{lip}并不合适。K_{lip}随K_{ow}的增大呈抛物线形式增大，可得回归方程：

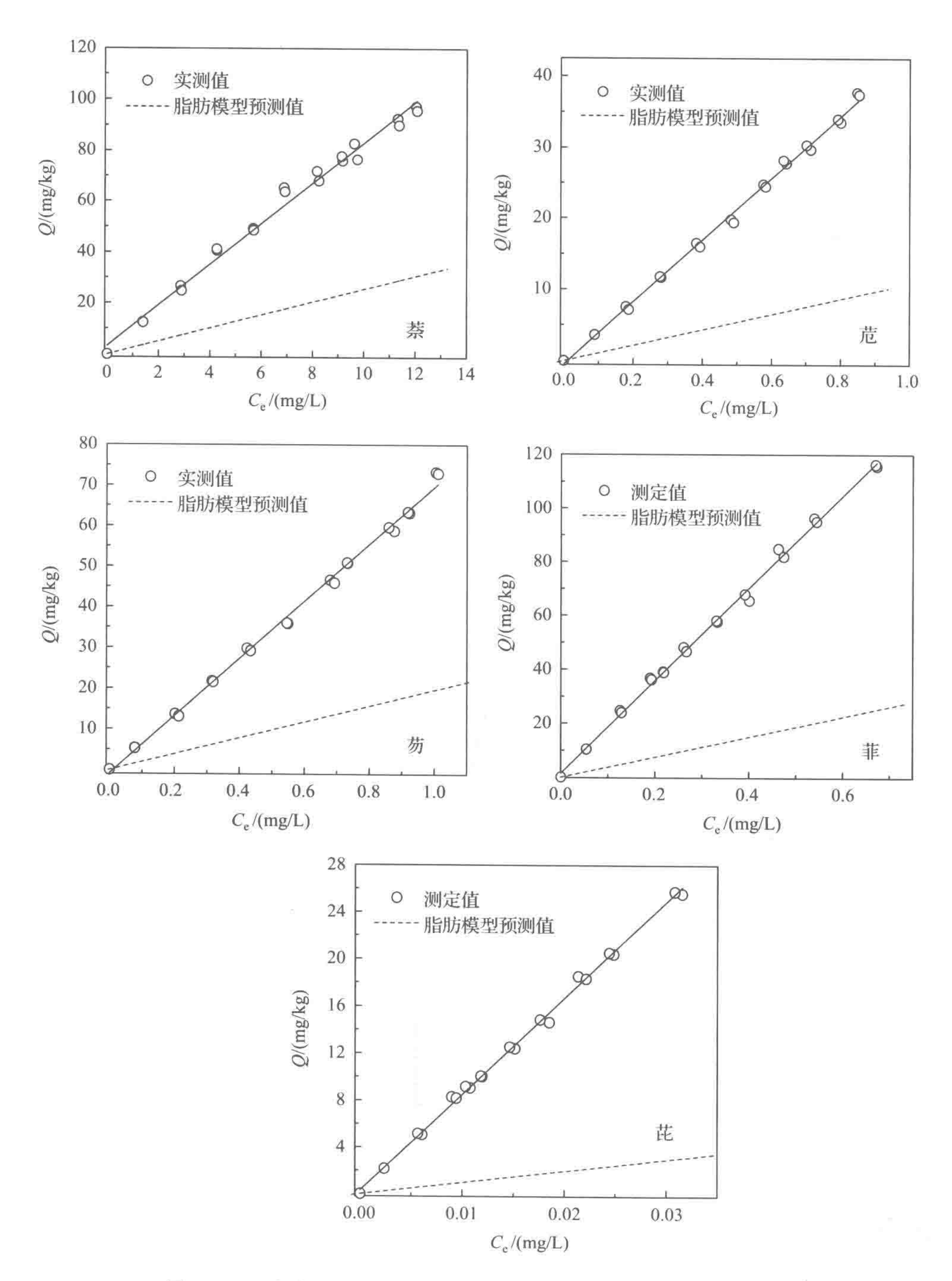


图 4-1　黑麦草根系吸附 PAHs 的测定值和脂肪模型预测值比较

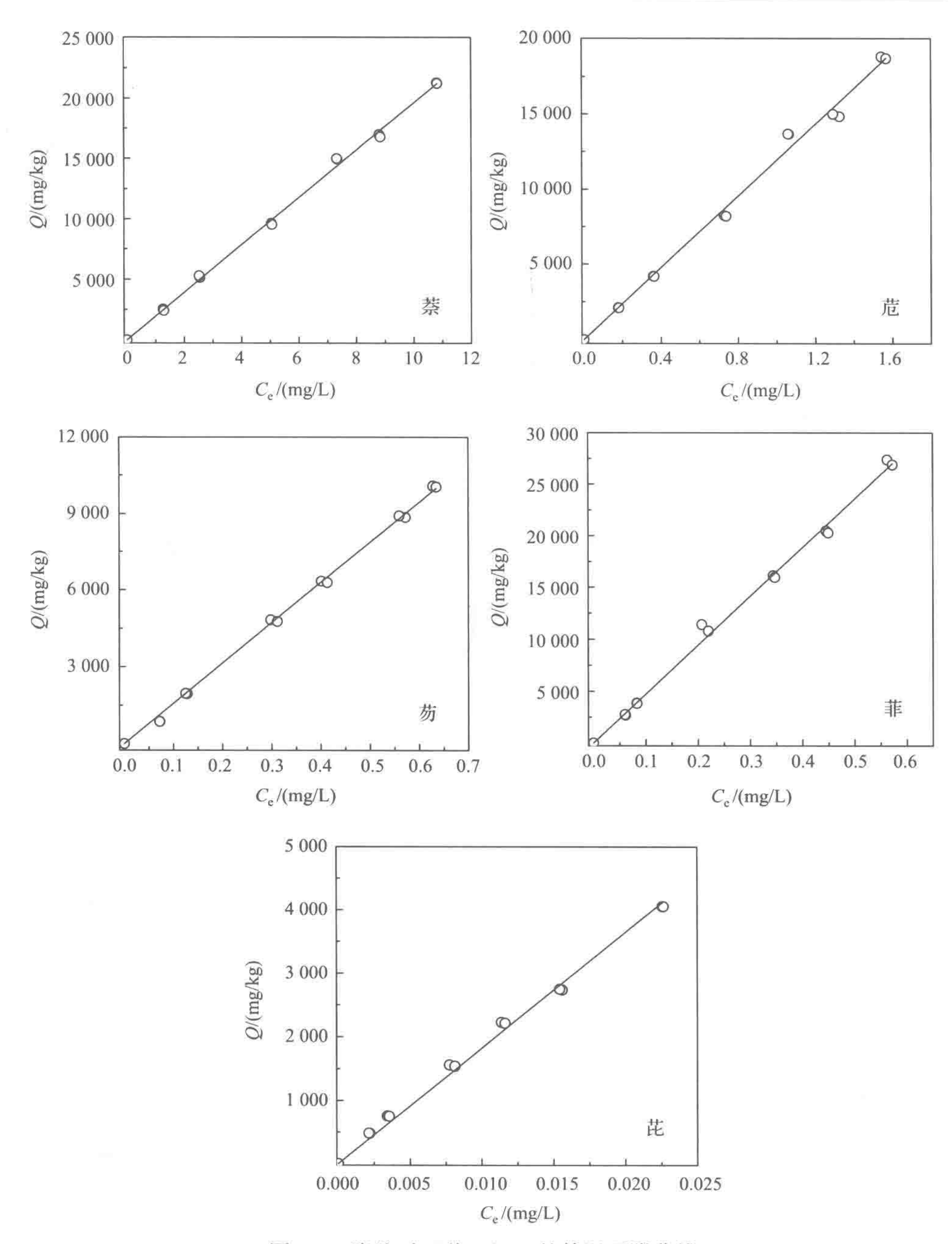


图 4-2 脂肪对五种 PAHs 的等温吸附曲线

$$K_{\mathrm{lip}} = 1.79 \times 10^{-5}\ K_{\mathrm{ow}}^{2} + 1.05K_{\mathrm{ow}} \tag{4-3}$$

PAHs 的 $\log K_{\mathrm{lip}}$ 随 $\log K_{\mathrm{ow}}$ 增大而增加，且有很好的线性关系[式(4-4)]，但线性的斜率为 1.23 而非 1.0，说明不能用 K_{ow} 来代替 K_{lip}。

$$\log K_{lip} = 1.23\log K_{ow} - 0.78 \tag{4-4}$$

由式(4-4)计算可得，当 K_{lip} 与 K_{ow} 相等时，$\log K_{ow}=3.4$。也就是说，当化合物的 $\log K_{ow}<3.4$ 时，K_{lip} 比 K_{ow} 小，用 K_{ow} 代替 K_{lip} 会高估脂肪对有机污染物的吸附能力；当化合物的 $\log K_{ow}>3.4$ 时，K_{lip} 比 K_{ow} 大，用 K_{ow} 代替 K_{lip} 会低估脂肪对有机污染物的吸附能力，导致用 K_{ow} 作为脂肪对有机污染物吸附系数，并用脂肪模型的预测值要比真实值低，这也是 Li 等[10]、Barbour 等[14]以及本研究中均发现脂肪模型预测植物吸附有机污染物的值低于实测值的重要原因之一。

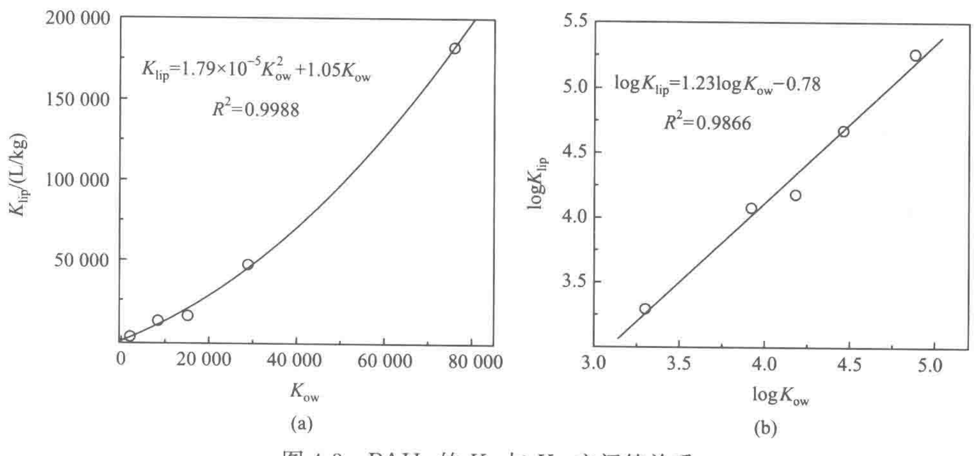


图 4-3　PAHs 的 K_{lip} 与 K_{ow} 之间的关系

将实验测得的 K_{lip} 值直接用于脂肪模型中，以预测黑麦草根系吸附 PAHs(表 4-2)，发现虽然预测误差比用 K_{ow} 时减小，如芘的预测误差(根-水分配系数的测定值和理论值之差与测定值之间的比值)从 88.17%降低到 71.58%，但与实测值还有很大的差距。说明植物体中除了脂肪外，其余有机组分(如碳水化合物)对 PAHs 的吸附不容忽视。

表 4-2　脂肪模型预测黑麦草根系吸附 PAHs 的误差

PAHs	脂肪模型预测分配系数/(L/kg)		实测分配系数/(L/kg)	脂肪模型预测误差/%	
	$f_{lip}K_{ow}$	$f_{lip}K_{lip}$		$f_{lip}K_{ow}$	$f_{lip}K_{lip}$
萘	2.594	2.551	8.351	68.94	69.46
苊	10.81	15.51	42.82	74.75	63.78
芴	19.68	20.45	69.28	71.60	70.48
菲	37.49	61.29	175.4	78.62	65.06
芘	98.62	237.0	833.8	88.17	71.58

3. 黑麦草根系碳水化合物对 PAHs 的吸附

除水以外，植物体中碳水化合物的质量占绝大部分[15,17]。碳水化合物是由纤

维素、半纤维素等多糖聚合物组成的亲水性有机组分，理论上碳水化合物对疏水性有机污染物的吸附能力并不强。除了 Chiou 等[9]假设有机污染物的碳水化合物-水分配系数之外，迄今尚未定量研究有机污染物在植物碳水化合物上的吸附。为进一步了解植物不同有机组分对有机污染物的吸附/吸收积累能力，完善预测模型中相关参数，研究了萘、苊、芴、菲、芘等 PAHs 在黑麦草根系碳水化合物上的吸附，定量描述了有机污染物的碳水化合物-水分配系数（K_{ch}）与其 K_{ow}之间的关系。

PAHs 在碳水化合物上的等温吸附线呈线性，R^2 大于 0.99，说明该吸附过程由分配作用主导（图 4-4）。Jonker[16]研究了 13 种 PAHs 在碳水化合物主要成分纤维素上的吸附，Wang 等[17]研究了萘和菲在纤维素上的吸附，均发现等温吸附线呈线性。但芘在纤维素上的吸附呈现明显的非线性，认为非线性吸附的主要原因是芘的分子尺寸大于萘和菲，限制了其向纤维素结构中渗透。但 Jonker 发现比芘分子尺寸更大的 PAHs，其等温吸附曲线也呈线性[16]，认为造成 Wang 等[17]研究中芘非线性吸附的主要原因是吸附未达到平衡。

通过线性回归获得 5 种 PAHs 等温吸附曲线的斜率，即 PAHs 的碳水化合物-水分配系数（K_{ch}），分别为 55.78 L/kg、222.4 L/kg、368.4 L/kg、1106 L/kg 和 5114 L/kg。与脂肪相比，碳水化合物对 PAHs 的吸附能力弱很多，K_{ch}仅为 K_{lip}的几十分之一，但比 Chiou 等[9]假设的 K_{ch}理论值高几十倍，即植物碳水化合物的吸附能力在限制-分配模型中被严重低估。建立了 K_{ch}与 K_{ow}之间的关系（图 4-5），发现 K_{ch}随 K_{ow}增大呈抛物线增大，与 K_{lip}-K_{ow}关系类似。通过回归可得以下关系式：

$$K_{ch} = 6.42 \times 10^{-7} K_{ow}^2 + 0.0187 K_{ow} \tag{4-5}$$

或相应的对数关系式：

$$\log K_{ch} = 1.23 \log K_{ow} - 2.42 \tag{4-6}$$

比较式（4-4）和式（4-6）可以发现，脂肪和碳水化合物对 PAHs 分配系数的对数随 $\log K_{ow}$的变化趋势一致，斜率均为 1.23，但截距差别较大，是体现两者吸附能力差别的主要参数。由式（4-4）减去式（4-6）可得：$\log K_{lip} - \log K_{ch} = 1.64$，即单位质量脂肪对 PAHs 的吸附能力比碳水化合物高 1.64 个数量级，约 44 倍。但黑麦草根系碳水化合物的含量（12.73%±1.77%）是脂肪含量（0.13%±0.02%）的约 98 倍。因此，碳水化合物在黑麦草根系吸附 PAHs 中的贡献不可忽视。

碳水化合物主要存在于植物细胞的骨架结构细胞壁，有机污染物在植物体内的被动扩散存在两种通道[18]：①共质体传输通道（symplastic pathway），即有机污染物不断地进出一个个连续的植物细胞；②质外体传输通道（apoplastic pathway），即有机污染物不进入细胞，而是在细胞之间的细胞壁组织中迁移。无论是哪种传输方式，有机污染物都有机会接触细胞壁，只有穿越细胞壁才有可能进入细胞与脂类物质接触。而通过哪种通道传输取决于化合物的性质[19]，疏水性较弱的

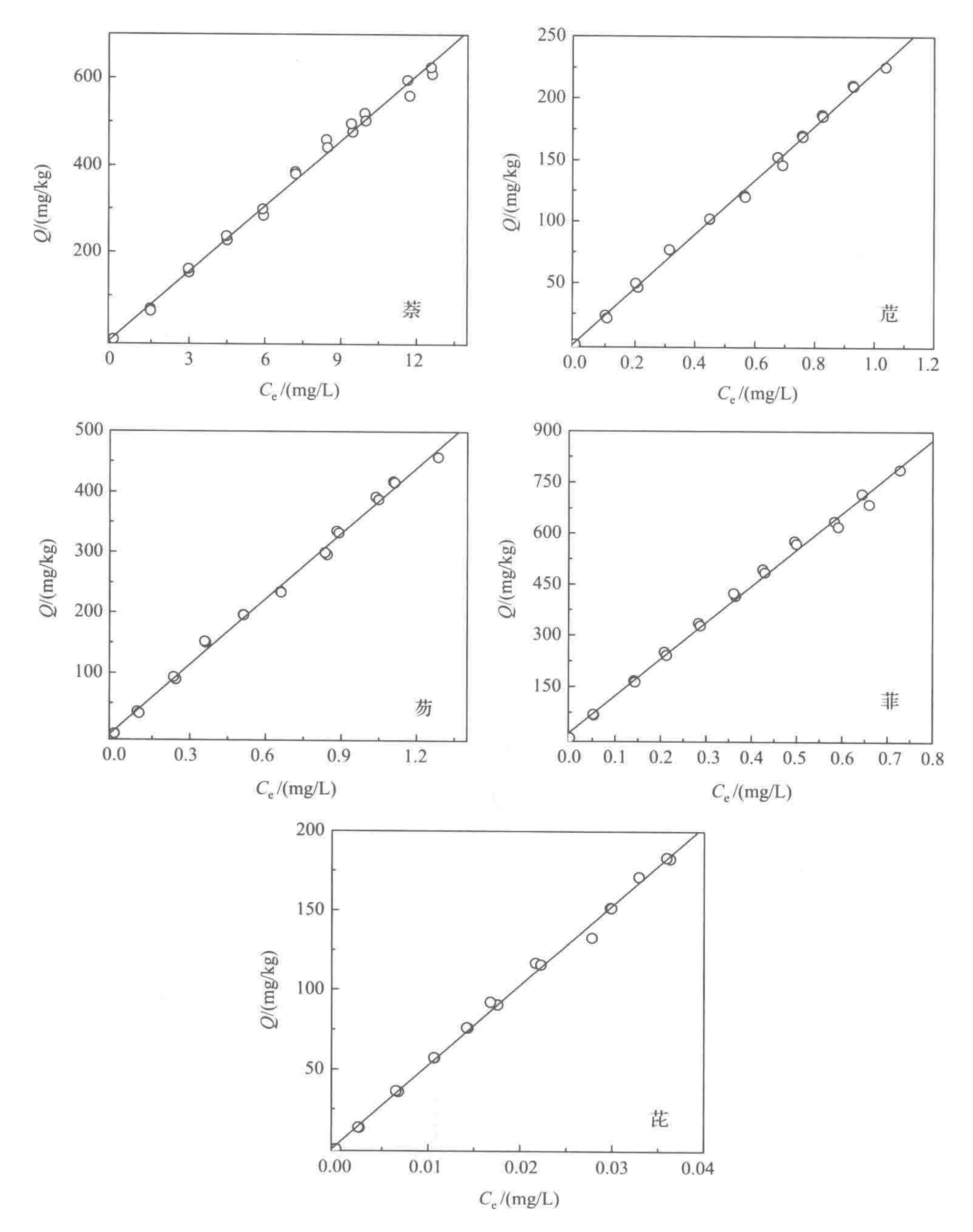


图 4-4　黑麦草根系碳水化合物对五种 PAHs 的等温吸附曲线

化合物，如林丹、二硝基苯等可通过共质体传输通道进入植物体内；疏水性相对较强的化合物，如 PAHs 等，则通过质外体通道在植物细胞之间的细胞壁组织中传输。表明 PAHs 在细胞壁上的吸附是植物吸收有机污染物过程中一个重要的步骤。

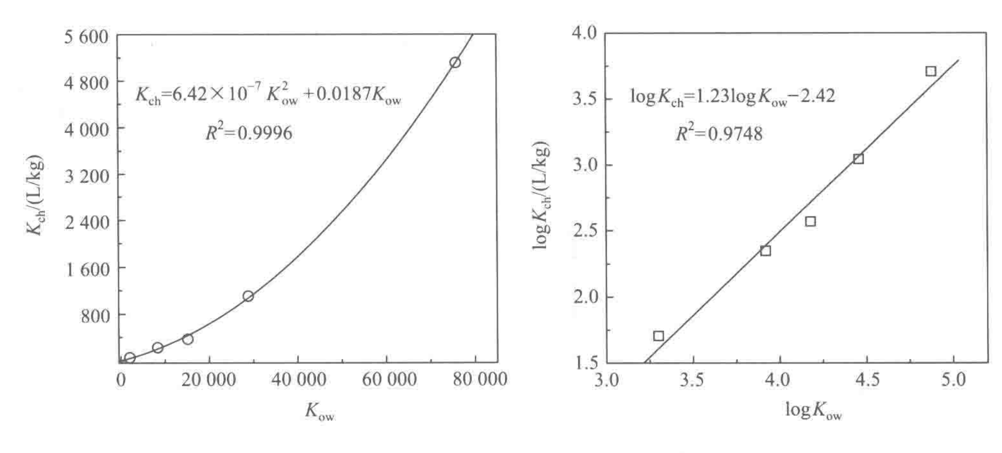


图 4-5　PAHs 的 K_{ch} 与 K_{ow} 之间的关系

研究了黑麦草根系细胞壁对 5 种 PAHs 的吸附，发现其等温吸附曲线与碳水化合物的类似，均呈线性，吸附公式见表 4-3。将黑麦草根系碳水化合物-水分配系数的对数($\log K_{ch}$)与细胞壁-水分配系数的对数($\log K_{cw}$)作图(图 4-6)，发现两者之间不但呈显著的线性相关($R^2=0.9981$)，且斜率为 0.9893，可见黑麦草根系碳水化合物和细胞壁对 PAHs 有极为相近的吸附能力。Dietz 和 Schnoor[20]认为，当污染物从土壤溶液向根系迁移并接触到根系的时候，首先会与根系的细胞壁结合。Wild 等[21]用双光子激光共聚焦扫描荧光显微镜(TPLCSM)观察并追踪了 PAHs 及其代谢产物在植物根系内的吸收和迁移，发现超过 95%的 PAHs 及其代谢产物积累在植物根系的细胞壁中。Su 和 Zhu[19]认为脂肪模型预测值和实测值之间的差异由细胞壁吸附造成。

表 4-3　黑麦草根系细胞壁对 PAHs 的吸附

PAHs	吸附公式	R^2	K_{cw}
萘	$Q=60.95C_w$	0.9964	60.95
苊	$Q=239.9C_w$	0.9880	239.9
芴	$Q=386.1C_w$	0.9905	386.1
菲	$Q=1147C_w$	0.9975	1147
芘	$Q=5420C_w$	0.9966	5420

4. 植物吸收有机污染物的改进模型

由上述结果可知，植物的脂肪和碳水化合物都是黑麦草根系吸收积累 PAHs 的重要场所，两者均不能被忽略。原有的预测植物吸收积累有机污染物的模型

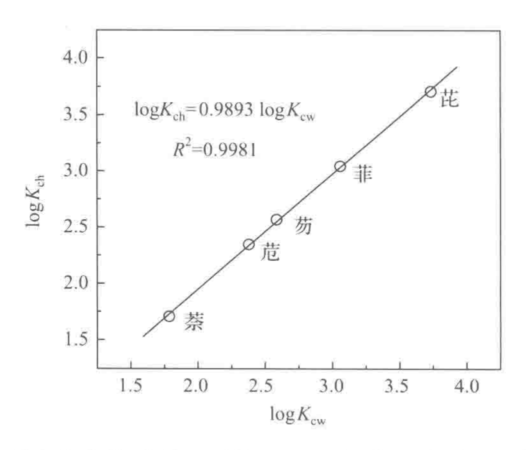


图 4-6　PAHs 的碳水化合物-水分配系数(K_{ch})与细胞壁-水分配系数(K_{cw})的相关性

[式(4-2)]存在较大误差，主要来自两个方面：一是 K_{ow} 不能准确反映植物脂肪对有机污染物的吸附能力；二是明显低估了碳水化合物对有机污染物的吸收积累能力。改善脂肪-水分配系数(K_{lip})和碳水化合物-水分配系数(K_{ch})即可显著提高模型的预测精度。根据已经获得的化合物 K_{lip}、K_{ch} 与 K_{ow} 之间的定量关系，即可以由化合物的 K_{ow} 值来预测 K_{lip} 和 K_{ch}，整合了植物脂肪和碳水化合物共同作用的改进模型如下：

$$
\begin{aligned}
Q &= C_w K_{r\text{-ideal}} \\
&= C_w(K_{r\text{-lip}} + K_{r\text{-ch}}) \\
&= C_w(f_{lip}K_{lip} + f_{ch}K_{ch}) \\
&\approx C_w[f_{lip}(1.79\times10^{-5}K_{ow}^2 + 1.05K_{ow}) \\
&\quad + f_{ch}(6.42\times10^{-7}K_{ow}^2 + 0.0187K_{ow})]
\end{aligned}
\tag{4-7}
$$

式中，$K_{r\text{-lip}}$ 和 $K_{r\text{-ch}}$ 分别为脂肪和碳水化合物吸附所贡献的根系分配系数(K_r)，且 $K_{r\text{-ideal}} = K_{r\text{-lip}} + K_{r\text{-ch}}$。只需知道植物脂肪和碳水化合物的含量以及有机污染物的 K_{ow}，即可预测植物对有机污染物的吸附能力，比原有预测模型[式(4-1)]的参数更少，且更易获得。

用本研究中测得的黑麦草根系吸附 PAHs 的数据来验证改进模型的准确性，结果如图 4-7 所示。改进模型的预测值与实测值之间有很好的吻合性，预测误差(根-水分配系数的测定值和理论值之差与测定值之间的比值)均小于脂肪模型的预测值。可见，建立的改进模型能更准确预测植物吸附积累有机污染物的程度。改进模型对黑麦草根系吸附 PAHs 的预测误差如表 4-4 所示，预测准确性明显高于脂肪模型，对大部分 PAHs 的预测误差均小于 10%，菲的预测误差最大，为 15.2%。

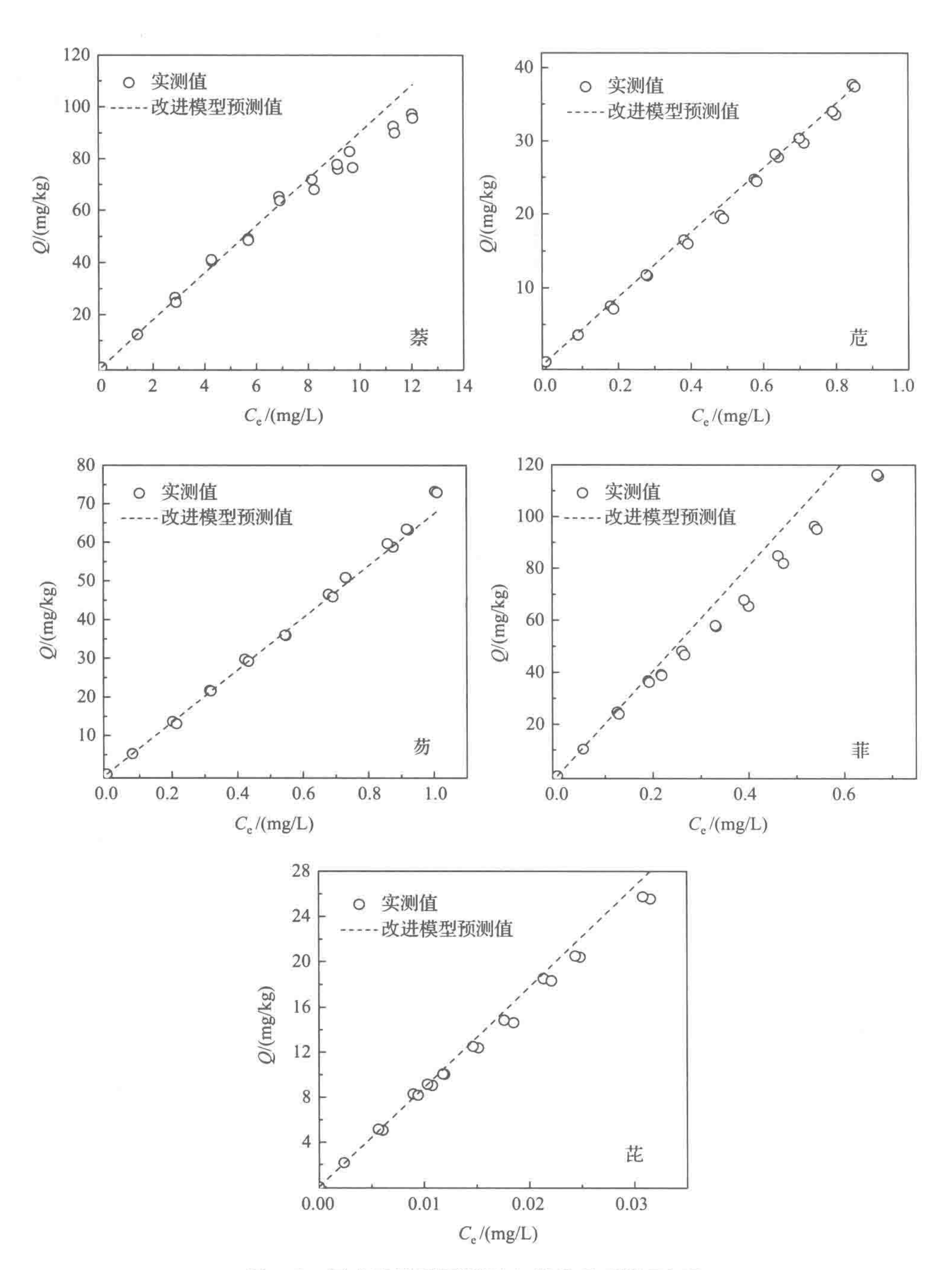


图 4-7　用改进模型预测黑麦草根系吸附 PAHs

表 4-4　改进模型预测黑麦草根系吸附 PAHs 的误差

PAHs	改进模型预测值/(L/kg)	实测值/(L/kg)	预测误差/%
萘	9.015	8.351	7.95
苊	43.82	42.82	2.34
芴	67.03	69.28	3.25
菲	202.1	175.4	15.2
芘	888.0	833.8	6.5

计算了黑麦草根系脂肪、碳水化合物在吸附 PAHs 中相对贡献(表 4-5)。发现脂肪对 5 种 PAHs 在根系上吸附的贡献为 26.69%～35.39%,碳水化合物的贡献则为 64.61%～73.31%。虽然脂肪对 PAHs 的吸附能力远远高于碳水化合物,但因在黑麦草根系中的质量分数很低,相对贡献较小;碳水化合物虽然对 PAHs 的吸附能力远低于脂肪,但由于质量分数远高于脂肪,因而对根吸附积累 PAHs 具有更大的贡献。因此,在预测植物吸收积累有机污染物的模型中不能忽略碳水化合物的贡献。

表 4-5　脂肪和碳水化合物在黑麦草根系吸附 PAHs 中的相对贡献

PAHs	$K_{r\text{-lip}}$/(L/kg)	$K_{r\text{-ch}}$/(L/kg)	$K_{r\text{-ideal}}$/(L/kg)	相对贡献/%	
				$K_{r\text{-lip}}$	$K_{r\text{-ch}}$
萘	2.551	6.464	9.015	28.29	71.71
苊	15.51	28.31	43.82	35.39	64.61
芴	20.45	46.90	67.03	30.51	68.75
菲	61.29	140.8	202.1	30.33	69.67
芘	237.0	651.0	888.0	26.69	73.31

然而,建立的改进模型是基于黑麦草各有机组分对 PAHs 吸附。植物吸收积累有机污染物的能力与植物本身组分、化合物性质等相关,其吸附系数可能会因植物种类或化合物性质的不同而有显著差别。因此,选用文献报道的植物组织吸附有机污染物的数据来检验该改进模型的适用性。选取了既有植物各组分质量分数,又含有机污染物吸附系数的文献数据,用建立的改进模型预测了植物对有机污染物的吸附作用,将预测值与文献中的实测值比较。结果(表 4-6)表明,脂肪模型的预测误差为 21.4%～90.8%,有机化合物的疏水性越强,预测误差越大,如对六氯苯的预测值不到实测值的 10%;而改进模型的预测误差仅为 0.203%～40.9%,特别是对强疏水性化合物的预测精度非常高,如对六氯苯的预测值达到实测值的 90%,对多种化合物的预测误差甚至小于 1%,说明改进模型能准确预测植物吸附有机污染物。

表 4-6　改进模型与脂肪模型对植物吸附有机污染物的预测

植物	各组分质量占比/%			化合物		植物吸附系数			文献
	水分	碳水化合物	脂肪	名称	K_{ow}	脂肪模型预测	改进模型预测	测定值	
麦茎叶	92.9	6.54	0.56	苯	135	0.755 4	0.946 4	1.600	[16]
				1,2-二氯苯	2 399	13.43	17.60	18.39	
				菲	28 840	161.5	320.8	326.7	
麦根	93.8	6.07	0.13	1,2-二氯苯	2 399	3.118	6.523	6.510	
				菲	28 840	37.49	128.4	123.3	
牛茅草	90.7	8.68	0.62	1,2-二氯苯	2 399	14.87	19.14	24.27	[14]
麦茎叶	85.2	13.7	1.1	林丹	5 248	57.73	72.52	73.43	
				六氯苯	316 227	3 749	28 078	37 803	
麦根	84.4	15.3	0.51	林丹	5 248	26.77	37.68	45.49	
				六氯苯	316 227	1 613	15 477	17 021	

4.1.2　可提取态脂肪和聚合脂肪在植物吸附有机污染物中的作用

植物表面吸附的污染物通过共质体和质外体两途径在植物体内迁移[19]。因为内皮层上有木栓质的凯氏带，污染物必须穿过内皮层细胞才能进入中柱。对植物地上部分，气态有机污染物可经植物表皮气孔和跨角质层进入到叶肉部位，但主要为跨角质层扩散[22]；而以颗粒态（与颗粒物结合）和液滴（与雾露水结合）形式存在的有机污染物，角质层的吸附和扩散作用将更为重要。植物角质层是主要由角质（cutin）和蜡质（wax）组成的膜状结构，膜厚为＜0.1～10 μm，是植物接触、吸收、积累、迁移、转化环境中有机污染物的第一道屏障，对环境-植物系统中有机污染物的迁移转化和安全农产品生产起关键作用。

植物脂质可分为可被有机溶剂提取的“可提取脂质”和不可用有机溶剂提取的“聚合脂质（polymeric lipids）”[23]；“聚合脂质”可采用 KOH 醇溶液进行醇解而被解聚。但在实际研究中常用“可提取脂质”来表征脂质含量，并作为唯一的吸附介质参数应用于建立模型，预测有机污染物吸附/摄取等界面过程，然而有关其合理性和科学性一直没有得到很好证实。为此，笔者等选择西红柿、苹果、青椒果蔬表皮角质层，松针叶面角质层作为植物地上部分代表，柳枝稷（switchgrass）根系为地下部分代表，分离得到了各种具有不同“可提取脂质”和“聚合脂质”的角质组分，采用元素分析、傅里叶变换红外（FTIR）、热分析技术（DSC）、固相核磁共振（^{13}C-NMR）表征其结构特征；以萘、菲等非极性化合物和甲萘酚等极性化合物为目标有机污染物，探讨了“可提取脂质”和“聚合脂质” 在吸附中的不同作用[23-26]。

表 4-7 为不同植物角质层中可提取态脂肪（蜡质）、不可提取态脂肪（聚合脂质）、糖类、聚合生物质的组成比例。图 4-8 为苹果植物角质组分的 FTIR 谱图，表 4-8 为苹果角质组分的玻璃化转变温度（T_g）和相应的结构组成。可见：①在西红柿、苹果、青椒果蔬表皮角质层等植物地上部分以及柳枝稷根系植物地下部分中，“可提取脂质”不是唯一的脂肪组分，还存在大量的“聚合脂质”组分（表 4-7），其含量比“可提取脂质”可高达 10 倍以上。因此，用“可提取脂质”来表征植物组织中的脂质含量会严重偏低。②“聚合脂质”（AC5）的玻璃化转变温度（T_g）为 −30 ℃（表 4-8），亚甲基（CH_2）的不对称（v_{as}）和对称（v_s）伸缩振动分别为 2931 cm^{-1}、2857 cm^{-1}（图 4-8），表明在室温下处于“液态”；“可提取脂质”的 v_{as} 和 v_s 分别为 2921 cm^{-1}、2850 cm^{-1}，T_g 为 45 ℃，在室温下处于“固态”。③两种脂质可发生相互作用，“可提取脂质”能提高“聚合脂质”的 T_g 值，起到抗塑化作用（anti-plasticizer）；而“聚合脂质”则会降低“可提取脂质”的 T_g 值，起到塑化作用（plasticizer）。

表 4-7　不同植物角质层中各组分组成百分比（%）

植物种类	蜡质	聚合脂质	糖类	角质（软木脂）
苹果角质层	41	37.5	14	7.5
西红柿角质层	6.5	69.5	24	0
葡萄角质层	25.1	27.4	31.5	16
马铃薯角质层	13.4	21.5	43.9	21.2
青椒角质层	6.12	64.6	21.5	7.94
柳枝稷根组织	8.24	11.1	46.9	33.8

表 4-8　苹果角质组分的玻璃化转变温度（T_g）和相应的结构组成

样品	T_g/℃			角质构成/%			
	第一	第二	第三	蜡质	角质	糖类	角碳
AC1	−44	—	44	44.7	34.6	13.2	7.5
AC2	−42	12.8	—	—	62.6	23.9	13.6
AC3	—	—	—	—	—	63.8	36.2
AC4	−33	—	—	—	—	—	100
AC5	−30	—	—	—	82.2	—	17.8
AC6	−25	—	41	51.5	39.9	—	8.6
Wax	—	—	45	100	—	—	—

不同的组成和结构特征，决定了“聚合脂质”和“可提取脂质”具有不同的吸附作用。图 4-9 为西红柿角质层中蜡质（wax）、角质（cutin）和糖类组分的构成与吸附相对贡献[25]，“聚合脂质”对西红柿角质层吸附甲萘酚的贡献超过 90%，而“可提

图 4-8　苹果植物角质组分的 FTIR 谱图

图中 AC 指苹果角质，其数字 1～6 分别指：初始角质层、去蜡角质层、不可皂化角质层、角碳(cutan)、去蜡水解后角质层和脱糖角质层；Wax 为蜡质。下同

取脂质”则小于 10%，“聚合脂质”对有机污染物的线性吸附系数也强于辛醇-水分配系数(K_{ow})。有机污染物在植物角质组分上的吸附系数(K_{oc})与角质中“聚合脂质”含量正相关(图 4-10)。可见，由于高含量和“液态”构型，“聚合脂质”是植物角质吸附有机污染物的主要介质，而不是通常认为的“可提取脂质”，采用“可提取脂质”和 K_{ow} 来预测植物的吸附作用将使结果严重偏低。

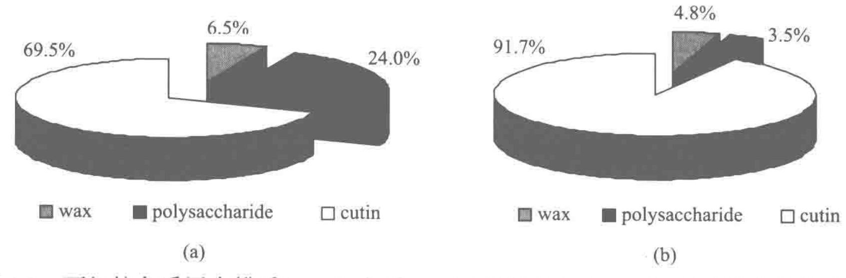


图 4-9　西红柿角质层中蜡质(wax)、角质(cutin)和糖类(polysaccharide)组分的构成(a)及各组分在角质层吸附甲萘酚中的相对贡献(b)

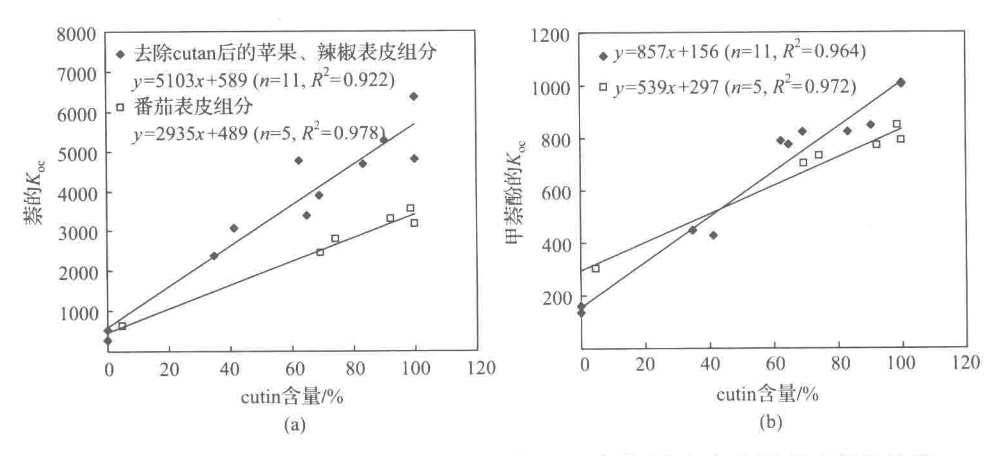


图 4-10　植物角质对萘与甲萘酚的吸附系数(K_{oc})与其“聚合脂质”含量之间的关系

4.2　土壤-植物系统中有机污染物的迁移积累

4.2.1　荧光显微技术观察植物体内 PAHs 的迁移与积累

有机污染物可在植物体内积累并通过食物链传递,严重威胁农产品安全和人体健康。了解植物吸收积累有机污染物的过程及机理对强化植物修复有机污染土壤、生产安全农产品均有重要意义。目前对植物吸收有机污染物的研究绝大部分还停留在含量的测定,只能了解植物的某个部位吸收积累有机污染物的程度,无法直观再现或还原有机污染物在植物体内真实的赋存状态或分布情况。PAHs 等含苯环的具有“三致”效应的持久性有机污染物能在紫外光的激发下发出荧光,是其定量检测的基础。是否可利用污染物的荧光来对其进行追踪和定位,成为研究者关注的热点,荧光显微技术在研究植物吸收有机污染物中的应用也随之应运而生。

现有文献报道中,已有人将荧光显微技术应用于植物吸收有机污染物的研究。英国兰卡斯特(Lancaster)大学的 Wild 等在国际上率先利用双光子激光共聚焦荧光显微镜(two-photon laser confocal scanning microscope, TPLCSM)观察在植物体内 PAHs 等有机污染物的赋存状态[18,21-22,27];张勇等近年也开始利用 TPLCSM 观察有机污染物在红树林植物中的分布情况[28]。

然而,由于 TPLCSM 系统价格昂贵,仪器尚未普及,限制了它的应用范围,无法使其应用于更多的相关研究。但到目前为止尚未有人将相对更简单、更为普及的传统荧光显微镜(fluorescence microscope, FM)以及单光子激光共聚焦扫描荧光显微镜(single-photon laser confocal scanning microscope, SPLCSM)用于研究以 PAHs 为代表的有机污染物在植物体内的迁移与积累机制。为此,以黑麦草根

和洋葱表皮细胞为代表，用FM及SPLCSM观察了PAHs在植物体内的迁移和积累，试图为进一步深入研究植物吸收有机污染物的机理提供参考。

1. SPLCSM观察黑麦草根吸收芘

用SPLCSM观察了未吸收芘的空白组黑麦草根系，结果如彩图1所示。黑麦草根系存在着非常强烈的自体荧光，使得芘的荧光信号无法与黑麦草自体荧光区分开来，影响了对芘的观察。采用罗丹明B染色黑麦草根系产生荧光的部位，改变其发射波长，屏蔽其自身荧光，结果见彩图2。罗丹明B染色后，黑麦草根系在测定条件下几乎没有自身荧光，消除了观察芘时的干扰。

将吸收了芘的黑麦草根系先用罗丹明B染色并漂洗干净后，用TPLCSM观察了芘在黑麦草根系中的积累形式（彩图3）。图中蓝色部位为芘的荧光信号，可见，芘主要积累于黑麦草根尖细胞的细胞壁中。这与Wild等[18]用TPLCSM研究的结果一致，他们认为菲和蒽均主要以质外体传输的模式在细胞壁间迁移，只有少部分会进入到细胞膜中，大约有95%的菲积累在细胞壁中。

2. FM和SPLCSM观察洋葱表皮细胞吸收芘

洋葱表皮细胞是理想的单层模型细胞，生物学上常将其用作模型植物细胞来研究（彩图4）。若将其用于植物吸收有机污染物的研究，可将许多复杂的现象通过简单的植物细胞模型来模拟。另外，由于是单层细胞结构，光容易透过，用传统荧光显微镜（FM）即可观察有机污染物在植物细胞内的迁移及吸收积累。

用FM（Nikon Eclipse *Ti*-S）观察了不同处理后洋葱表皮的显微图像。空白组洋葱表皮细胞在紫外光激发下没有荧光，饱和芘水溶液（0.12 mg/L）中浸泡0.5 h后洋葱表皮细胞的荧光显微图像见彩图5(a)，芘从样品切口处进入洋葱表皮，并在细胞间隙中的细胞壁组织内扩散迁移，离切口越近，芘的荧光信号越强，表明芘以质外体传输的方式在植物组织内迁移。这与疏水性有机污染物主要以质外体传输方式在植物体迁移的观点吻合[19]。在芘饱和水溶液中浸泡6 h后，芘在洋葱表皮细胞和水之间基本达到分配平衡，芘的荧光信号为连续交叉的环状结构，且与细胞壁结构完全重叠[彩图5(b)]。可以推断，芘主要吸收积累在洋葱表皮细胞外围由碳水化合物（如纤维素、半纤维素）为主组成的细胞壁中。若芘吸收积累在细胞膜中，其荧光信号应为相互独立的环状结构。

进一步应用SPLCSM观察了芘在洋葱表皮细胞中的分布状况（彩图6）。与FM观察结果一致，芘主要吸收积累在洋葱表皮细胞的细胞壁中。但SPLCSM图像中芘的荧光信号明显弱于FM图像，可能是由于SPLCSM的激发光能量小于FM。

4.2.2　植物根对土壤中菲和芘的吸收积累作用

研究了黑麦草和菜心对土壤中菲和芘的吸收积累[8]。植物根中菲和芘含量与土壤中的浓度关系见图 4-11。随土壤中菲和芘浓度升高，黑麦草和菜心根中菲和芘含量明显增大。即使在污染强度较小的土壤中，两种植物根对菲和芘的吸收积累作用也很明显，如在土壤 S1 中(受试土壤 S0～S8 菲和芘浓度见表 4-9，如无特殊说明，本章下同)生长 45 天后的黑麦草和菜心根中菲含量分别为 0.137 mg/kg 和 0.776 mg/kg，芘含量分别为 0.456 mg/kg 和 5.121 mg/kg；而在高污染负荷土壤中，根对菲和芘的积累量更大，如在土壤 S8 中生长 45 天后的菜心根中菲和芘含量分别高达 11.87 mg/kg 和 428.3 mg/kg。

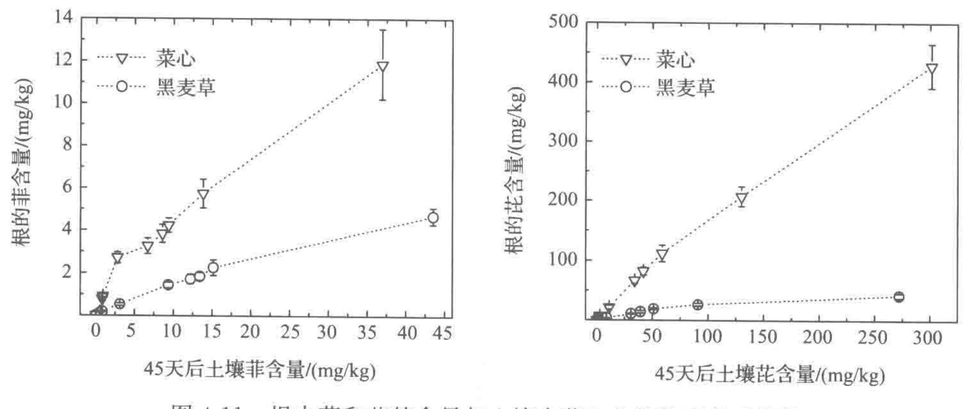


图 4-11　根中菲和芘的含量与土壤中菲和芘的浓度关系曲线

表 4-9　供试土样中菲和芘的初始浓度(mg/kg dw)

样号	S0*	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
菲	ND	7.45	13.1	33.8	65.8	102	133	261	457
芘	ND	8.01	17.2	48.7	92.7	131	172	290	489

注：* 未污染土；ND 为未检出

图 4-12 为植物根系对菲和芘的富集系数与土壤中菲和芘浓度的关系曲线。根系富集系数(root concentration factors，RCFs)是植物根中污染物含量与土壤中污染物浓度的比值(以干重计)。该值越大，表明根对污染物的富集能力越强。由图 4-12 可见，黑麦草和菜心对菲和芘的 RCFs 与土壤中菲和芘浓度呈负相关。供试土壤污染浓度范围内，黑麦草对土壤中菲和芘的 RCFs 分别为 0.108～0.221 和 0.155～0.528，菜心的 RCFs 则分别为 0.322～0.982 和 1.422～2.539；黑麦草和菜心对土壤中菲和芘的吸收积累能力差别很大，相同浓度下，菜心根中菲和芘的含量和 RCFs 明显高于黑麦草。

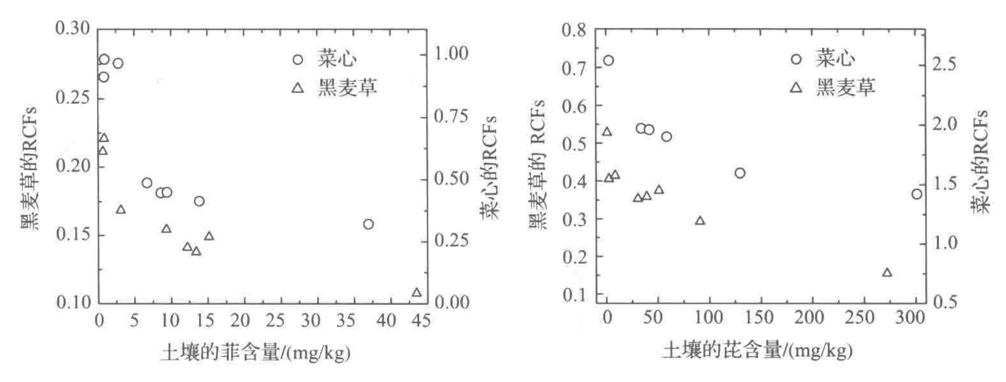


图 4-12　根系富集系数与土壤中菲和芘浓度的关系曲线

进一步分析了 12 种不同植物对土壤中菲和芘(初始浓度分别为 133 mg/kg 和 172 mg/kg)的吸收积累情况[8]。植物根中菲和芘含量和 RCFs 列于表 4-10,不同植物根中菲和芘含量分别为 0.60～6.72 mg/kg 和 13.1～199 mg/kg,富集系数分别为 0.05～0.67 和 0.23～4.44。根中菲和芘含量和 RCFs 均与根脂肪含量显著正相关($p<0.05$,相关系数 $R>0.90$),见图 4-13 和图 4-14,说明脂肪含量高的植物吸收积累能力强。因此,在轻污染土壤区,可选择脂肪含量低的农作物,实现安全农产品生产;反之,可选择高脂肪的植物,增强对土壤 PAHs 的吸收积累,以提高植物修复污染土壤的效率。

表 4-10　在土样 S6 中生长 45 天后不同植物根中菲和芘含量及 RCFs 值

植物	菲			芘		
	C_{pd}/(mg/kg)	C_s/(mg/kg)	RCFs	C_{pd}/(mg/kg)	C_s/(mg/kg)	RCFs
P1	1.95	16.4	0.12	45.1	63.3	0.71
P2	4.24	9.42	0.45	112	58.8	1.90
P3	1.85	13.4	0.14	19.2	51.1	0.38
P4	2.36	8.71	0.27	82.9	55.0	1.51
P5	0.85	15.9	0.05	38.6	65.0	0.59
P6	6.72	10.0	0.67	199	44.9	4.44
P7	2.53	14.7	0.17	48.5	61.1	0.79
P8	2.38	12.1	0.20	74.8	57.0	1.31
P9	0.81	10.9	0.07	16.1	56.5	0.29
P10	2.03	15.7	0.13	20.5	55.3	0.31
P11	0.60	12.0	0.05	13.1	57.5	0.23
P12	0.85	10.9	0.08	14.5	52.4	0.28

注:C_s 为土壤的菲和芘含量;C_{pd} 为根的菲和芘含量;P1～P12 分别为苋菜(*Amaranthus tricolor* Linn.)、菜心(*Brassica parachinensis* Bailey)、黑麦草(*Lolium multiflorum* Lamk.)、萝卜(*Raphanus sativus* L.)、空心菜(*Lpomoea aquatica* Forsk.)、黄豆(*Glycine max* Merr.)、四季豆(*Phaseolus vulgaris* L.)、青菜(*Brassica chinensis* L.)、甘蓝(*Brassica oleracea* L.)、菠菜(*Spinacia oleracea* L.)、辣椒(*Capsicum annuum* L.)和茄子(*Solanum melongena* L.)

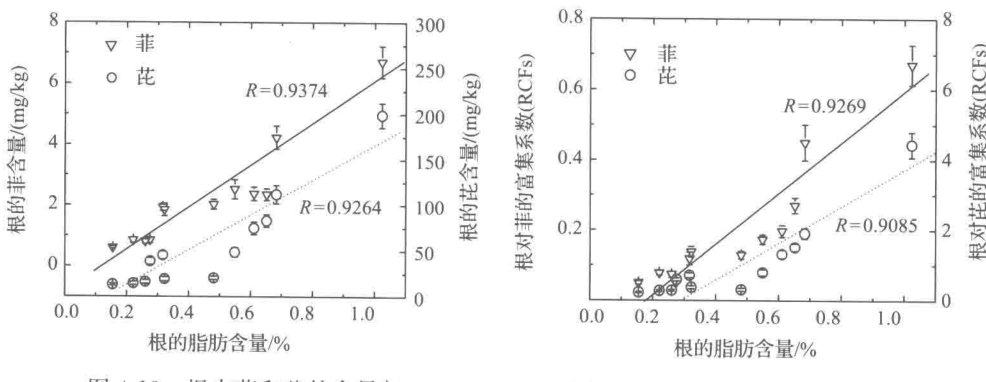


图 4-13　根中菲和芘的含量与根脂肪含量的关系曲线

图 4-14　菲和芘的根系富集系数与根脂肪含量的关系曲线

由图 4-13 和图 4-14、表 4-10 可以看出，同种植物根中芘的含量和 RCFs 明显大于菲，即根对芘的吸收积累作用要强于菲，这与芘的 K_{ow}较大有关(菲、芘 $\log K_{ow}$分别为 4.46 和 4.88[29])。脂溶性强的有机污染物(K_{ow}大)在植物根中含量往往较高。例如，Briggs 等[30-31]在研究大麦对递灭威等 14～18 种甲基氨基甲酰肟和取代苯脲衍生物的吸收积累作用时，发现植物对有机化合物吸收积累量与其 K_{ow}呈正相关。

4.2.3　植物茎叶对菲和芘的吸收积累作用

受试黑麦草和菜心茎叶中菲和芘含量、茎叶富集系数(shoot concentration factors，SCFs)与土壤中菲和芘浓度的关系曲线[8]，见图 4-15 和图 4-16。随土壤中菲和芘浓度的增加，茎叶中菲和芘含量增大，而 SCFs 则减小。供试土壤浓度范围内(土壤样品 S1～S8)，种植 45 天后黑麦草茎叶中菲和芘的含量分别为 0.047～1.376 mg/kg 和 0.060～ 2.305 mg/kg，SCFs 分别为 0.032～0.646 和 0.008～

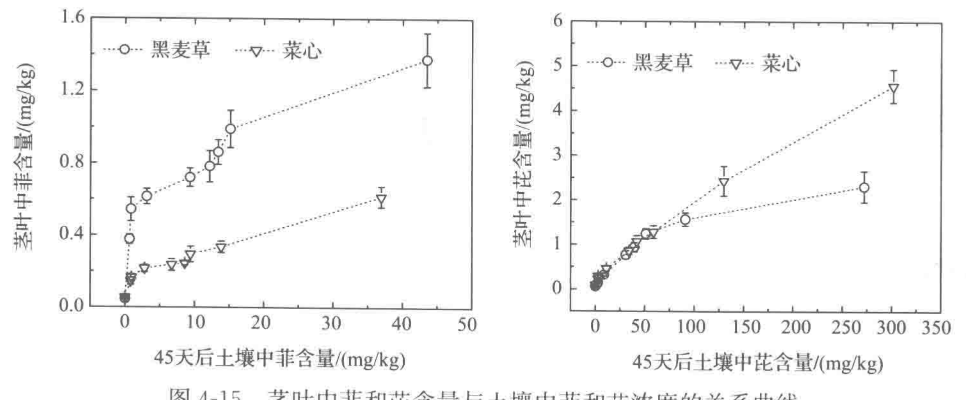


图 4-15　茎叶中菲和芘含量与土壤中菲和芘浓度的关系曲线

0.106;菜心茎叶中菲和芘的含量分别为 0.055～0.614 mg/kg 和 0.090～4.565 mg/kg,SCFs 分别为 0.017～0.179 和 0.015～0.103。

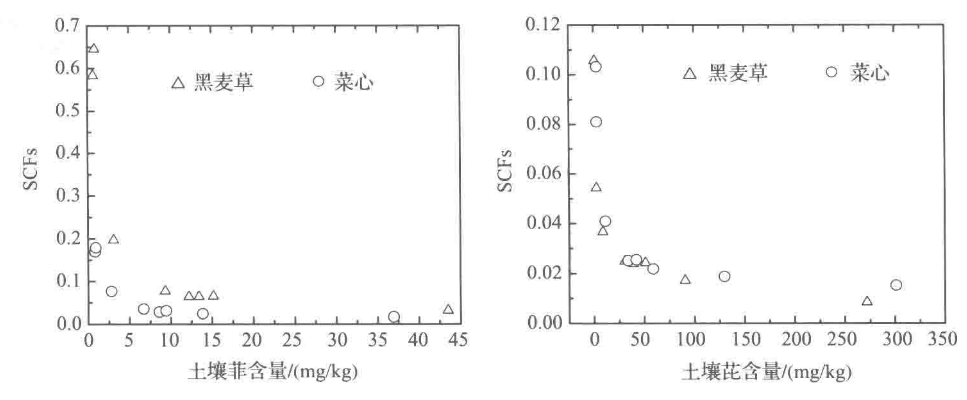


图 4-16　菲和芘的茎叶富集系数(SCFs)与土壤中菲和芘浓度的关系曲线

表 4-11 给出了在污染土壤中(S6,菲和芘的初始浓度分别为 133 mg/kg 和 172 mg/kg)生长 45 天后 12 种供试植物茎叶中菲和芘的含量和 SCFs。12 种植物茎叶中菲和芘含量分别为 0.10～1.96 mg/kg 和 0.23～7.37 mg/kg,SCFs 分别为 0.006～0.119 和 0.004～0.116。相同处理条件下,茎叶中菲和芘的含量明显小于根,表明根吸收的菲和芘向茎叶的传输作用受到限制。

表 4-11　在受试土样中培养 45 天后不同植物茎叶中菲和芘含量(C_{pd})及茎叶富集系数(SCFs)

植物	S0		S6			
	C_{pd}-phen/(mg/kg)	C_{pd}-py/(mg/kg)	C_{pd}-phen/(mg/kg)	C_{pd}-py/(mg/kg)	SCFs-phen/($\times10^{-1}$)	SCFs-py/($\times10^{-1}$)
P1	0.13	0.29	1.96	7.37	1.19	1.16
P2	0.06	0.09	0.30	1.28	0.31	0.22
P3	0.05	0.06	0.86	1.24	0.64	0.24
P4	0.13	0.29	0.39	1.07	0.44	0.19
P5	0.18	0.07	0.30	0.50	0.19	0.08
P6	0.31	0.88	0.56	2.09	0.56	0.47
P7	0.26	1.05	0.35	1.53	0.24	0.25
P8	0.15	0.26	0.78	1.94	0.64	0.34
P9	0.14	0.25	0.76	0.90	0.69	0.16
P10	0.04	0.07	0.10	0.38	0.06	0.07
P11	0.26	0.20	0.42	0.33	0.35	0.06
P12	0.18	0.10	0.23	0.23	0.21	0.04

注: C_{pd}-phen 和 C_{pd}-py 分别为茎叶中菲和芘的含量; SCFs-phen 和 SCFs-py 分别为菲和芘的茎叶富集系数; S0 为无污染土样,S6 为含 133 mg 菲/kg 和 172 mg 芘/kg 的污染土样

植物茎叶中的菲和芘主要来自根部吸收后向上传输和对周围空气(部分从土壤挥发到空气)中菲和芘的直接吸收。表 4-11 表明,生长在无污染对照土壤(S0)的受试植物茎叶中可检出菲和芘,浓度分别为 0.04～0.31 mg/kg 和 0.06～1.05 mg/kg,说明受试植物均可从空气中吸收菲和芘;但生长于污染土样 S6 的植物茎叶中菲和芘含量明显较高,说明茎叶中 PAHs 除了从周围空气中吸收外,还来自根部传输。

4.2.4 植物对菲和芘的传输作用

从表 4-11 可以看出,生长于污染土壤的植物茎叶中菲和芘含量明显高于对照组,表明植物茎叶的菲和芘有部分来自根部传输。而生长在对照组的植物根中未检出菲和芘,表明茎叶从空气中吸收的菲和芘没有向根部传输。由于试验环境空气中 PAHs 浓度一致,生长在污染土壤(S6)和未污染的对照土壤(S0)中同种植物茎叶从空气中吸收菲或芘的浓度(C_v)相同。而 S6 中植物茎叶菲和芘的总浓度(C_T)包括两部分:从空气中吸收的 C_v 和根部传输(C_t),即

$$C_T = C_v + C_t \tag{4-8}$$

根据式(4-8),可计算根部传输和从空气吸收对茎叶积累 PAHs 的贡献。图 4-17 给出了根部传输的菲和芘占茎叶菲和芘总量的比例。生长于 S6 的 12 种植物茎叶中菲和芘分别有 21.7%～93.2%和 31.5%～96.1%来自根部传输,表明根部吸收菲和芘并向茎叶传输是茎叶积累污染物的重要途径。

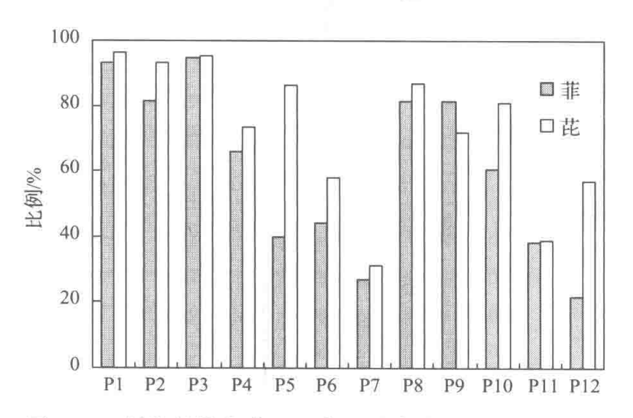


图 4-17 根部传输的菲和芘占茎叶中菲和芘总量的比例

进一步计算了不同植物对土壤中菲和芘的表观传输系数(TF_a)和传输系数(TF)。Mattina 等[32]给出了传输系数的概念,传输系数越大,根部吸收有机污染物后向茎叶的传输作用越强,公式表达如下:

$$TF_a = SCF/RCF = C_T/C_R \tag{4-9}$$

C_R 为根中有机污染物含量。事实上,由于 C_T 包括了 C_v 和 C_t 两部分,表观传输系数

一定程度上高估了植物对有机污染物的真实传输能力。因此，传输系数应为

$$TF = C_t/C_R \tag{4-10}$$

表 4-12 列出了 12 种植物对土壤中菲和芘的 TF_a 和 TF 值。除苋菜和甘蓝对菲的传输系数较接近于 1 外，其他植物对菲的传输系数均远小于 1；而除苋菜对芘的传输系数为 0.157 外，其他 11 种植物对芘的传输系数均小于 0.062；同种植物对菲的传输能力远大于芘。Ryan 等[33] 指出，植物对土壤有机污染物的吸收可看作有机污染物在土壤-根、根水相-根有机相、茎叶水相-茎叶有机相间一系列分配过程的总和。由于芘的 K_{ow} 较大、脂溶性较强，在根向茎叶传输的过程中，芘比菲更易分配到植物有机相特别是脂肪中，所以植物对芘的传输系数明显小于菲。

表 4-12　不同植物对菲和芘的表观传输系数和传输系数（以污染土样 S6 为例）

植物	TF_a		TF	
	菲	芘	菲	芘
P1	1.000	0.163	0.932	0.157
P2	0.070	0.011	0.057	0.011
P3	0.466	0.065	0.441	0.062
P4	0.165	0.013	0.109	0.009
P5	0.357	0.013	0.143	0.011
P6	0.083	0.011	0.036	0.006
P7	0.138	0.031	0.037	0.010
P8	0.327	0.026	0.266	0.022
P9	0.936	0.056	0.763	0.040
P10	0.047	0.022	0.028	0.018
P11	0.699	0.025	0.269	0.010
P12	0.265	0.016	0.058	0.009

注：TF_a为表观传输系数；TF 为传输系数

4.3　植物吸收积累有机污染物的预测模型

植物吸收积累有机污染物的性能与植物种类、有机污染物性质、土壤类型等有关。自然环境中存在 250 000 多种高等植物和 1000 多种有机污染物[34]，无法对每种有机污染物或植物逐一实验研究。因此，建立植物吸收积累有机污染物的预测模型，特别是建立简便、准确的数学模型，具有非常重要的理论和实际意义[35]。迄今已建立了一些相关预测模型，包括平衡（equilibrium）模型、动力学（dynamic）模型、稳态（steady state）模型等[34-39]。这些模型大多基于有机污染物在多界面间迁

移、转化、降解等基础上的质量守恒模型，主要描述有机污染物在植物体与外界环境间的输入输出当量关系；模型中多涉及一系列的参数，而模型的计算及预测性能依赖于对各参数估计或测定的准确性，往往难以准确预测植物从土壤中吸收积累有机污染物的程度。

植物对非极性有机污染物的吸收一般与植物脂肪含量正相关，而上述诸多模型均未考虑不同植物种类或植物（各部位）组织组成（如脂肪、碳水化合物含量等）对植物吸收积累有机污染物的影响。2001 年 Chiou 等[9]将土壤吸附有机物的分配理论用来描述植物对土壤有机污染物的吸收积累过程，提出了植物吸收有机污染物的限制-分配模型（partition-limited model）。该模型阐述了植物对有机污染物的吸收行为与植物组织组成（如脂肪、碳水化合物、水含量等）的定量关系，表述简单、参数少。然而，该模型仅考虑根部传输，忽略了叶面吸收，一定程度上影响了预测的准确性。笔者课题组用实验数据验证了限制-分配模型预测植物吸收溶液中 PAHs 的准确性，重点阐述叶面吸收对模型预测的影响，在此基础上提出了耦合植物叶面吸收因子的修正模型[40]。

4.3.1　限制-分配模型

2001 年，Chiou 等[9]提出了植物从土壤或溶液中吸收有机污染物的限制-分配模型，模型（从溶液中吸收）表达如下：

$$C_{pt} = \alpha_{pt} C_w (f_{pw} + f_{ch} K_{ch} + f_{lip} K_{ow}) \tag{4-11}$$

或

$$\alpha_{pt} = (C_{pt}/C_w)/(f_{pw} + f_{ch} K_{ch} + f_{lip} K_{ow}) \tag{4-12}$$

式中，C_{pt}为植物或植物某部位有机污染物含量（鲜重计）；C_w为测定时土壤水（或溶液）中有机污染物浓度；f_{pw}和 f_{lip}分别为植物或植物某部位水和脂肪的重量分数；f_{ch}为植物或植物某部位中除水和脂肪外碳水化合物、纤维素和蛋白质等总重量分数，有机污染物在这些植物组分与水间的分配系数（K_{ch}）基本相同；α_{pt}为近平衡系数（quasi-equilibrium factor），表示有机污染物在植物水与土壤水（或溶液）间达到平衡的程度，$\alpha_{pt}=1$ 表示平衡状态。

限制-分配模型假设植物对土壤中有机污染物的吸收为被动吸收，且将吸收过程看作有机污染物在土壤固相-土壤水相、土壤水相-植物水相、植物水相-植物有机相间一系列连续分配过程的组合[9]。非极性有机污染物在土壤水相-土壤有机相间的分配系数与水相中有机污染物浓度无关。同样的，非极性有机污染物在植物水相-植物有机相间的分配系数也与植物水相中有机污染物的浓度无关。根据公式(4-12)，给定植物、有机污染物和环境条件（如生长时间等）下，α_{pt}值应为定值[9]。因此，若已知某时间植物吸收有机污染物的 α_{pt}值，只要测得土壤水或溶液中该污染物的浓度，就可以根据公式(4-11)及相应参数预测植物体内有机污染物的含量。

以不同污染强度下黑麦草根和茎叶中PAHs含量来评价限制-分配模型的预测性能。首先测定并计算了黑麦草根和茎叶的组织组成(f_{pw},f_{ch},f_{lip})、黑麦草体内PAHs含量(C_{pt},鲜重计)、溶液中PAHs含量(C_w),列于表4-13中。表中K_{ow}引自文献[29]。$\log K_{ow}$=3.0～3.9的有机污染物的K_{ch}值取2,$\log K_{ow}$≥4.0的有机污染物的K_{ch}值取3[14]。将上述参数代入公式(4-12),计算得到黑麦草根和茎叶吸收PAHs的α_{pt}值(表4-13)。公式(4-11)可简化为:

$$C_{pt} = A\alpha_{pt} C_w \tag{4-13}$$

$$A = f_{pw} + f_{ch}K_{ch} + f_{lip}K_{ow} \tag{4-14}$$

式中,当有机污染物和植物一定时,A为常数,并可根据上述参数算得A值。由公式(4-13)可知,如果测得土壤水或溶液中PAHs浓度C_w,就可以用α_{pt}值预测植物体内PAHs含量C_{pt}(表4-13)。

表4-13　限制-分配模型的相关参数

参数		根	茎叶	苊	芴	菲	芘
f_{pw}/%		89.44	91.98				
f_{ch}/%		10.27	7.605				
f_{lip}/%		0.293	0.415				
$\log K_{ow}$				3.92	4.18	4.57	5.18
K_{ch}				2	3	3	3
C_w/(mg/L)				0.133	0.154	0.053	0.015
C_{pt}/(mg/kg)	根			0.779	1.597	1.003	1.006
	茎叶			0.208	0.178	0.062	0.007
α_{pt}	根			0.230	0.227	0.172	0.146
	茎叶			0.044	0.018	0.008	0.0007

图4-18给出了黑麦草根和茎叶中4种PAHs含量的实测值和预测值,预测值由公式(4-13)计算得到。由图可知,根和茎叶中PAHs含量的预测值和实测值能够较好地吻合,误差均在一个数量级以内,表明限制-分配模型能够较好地预测黑麦草吸收积累PAHs的程度。尽管溶液中PAHs浓度变化范围较大(苊为0.021～0.565 mg/L,芴为0.020～0.499 mg/L,菲为0.009～0.186 mg/L,芘为0.002～0.039 mg/L),黑麦草根中PAHs含量差别也很大(苊由0.171 mg/kg到3.164 mg/kg,芴由0.349 mg/kg到4.957 mg/kg,菲由0.232 mg/kg到3.227 mg/kg,芘由0.234 mg/kg到1.946 mg/kg),限制-分配模型对4种PAHs根中含量的预测误差(预测值与实测值之差除以实测值的百分数)均小于42.1%。

限制-分配模型对茎叶中PAHs含量的预测效果也较好。尽管茎叶中PAHs含量的变化范围也较大(苊由0.040 mg/kg到0.667 mg/kg,芴由0.040 mg/kg到

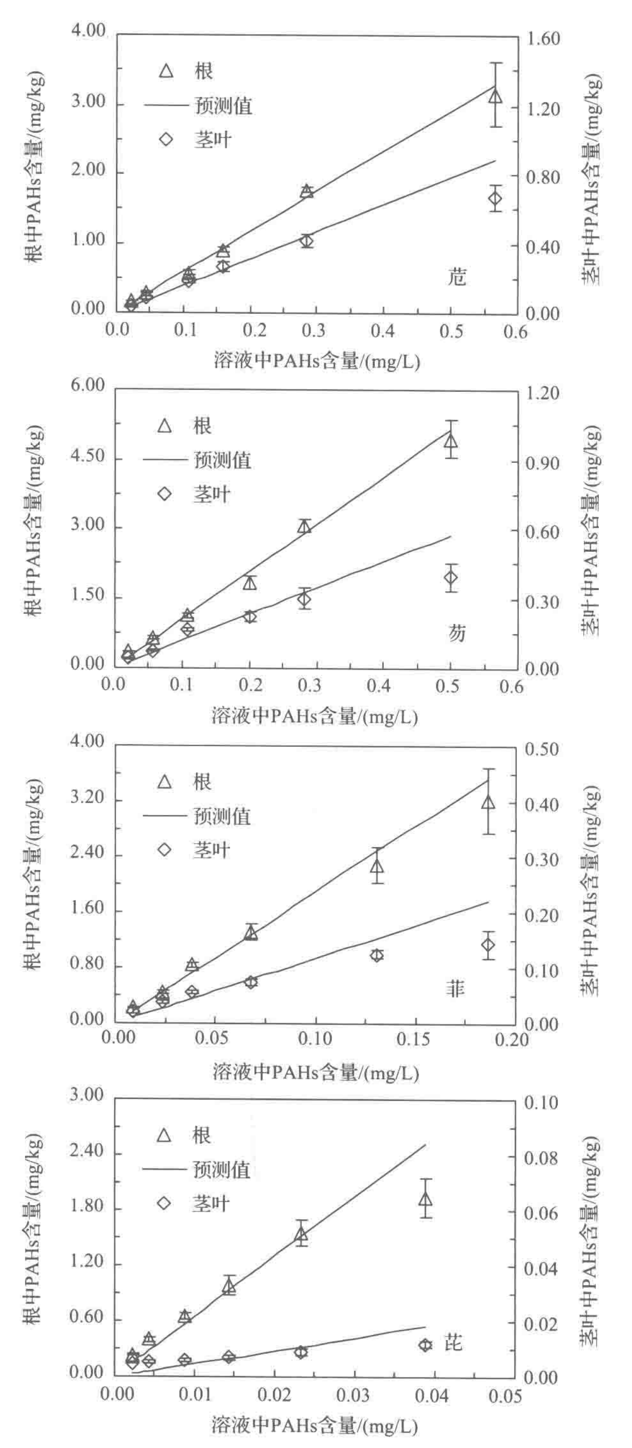


图 4-18　黑麦草根和茎叶中 PAHs 含量的实测值和预测值

0.392 mg/kg，菲由 0.022 mg/kg 到 0.143 mg/kg，芘由 0.005 mg/kg 到 0.012 mg/kg)，但模型对4种PAHs茎叶含量的预测误差均小于78.4%。比较而言，模型对茎叶中PAHs含量预测的准确性较根系差，预测误差相对较大。其原因在于限制-分配模型假定茎叶中有机污染物来自根部传输，而事实上，茎叶也可以从周围空气中吸收积累有机污染物。茎叶吸收积累土壤PAHs的机制与模型假设的不一致直接影响了模型预测的准确性。

4.3.2　耦合植物叶面吸收因子的修正模型

已知植物茎叶中PAHs含量(C_T)包括两部分：根部传输(C_t)和叶面吸收(C_v)，即

$$C_T = C_t + C_v \tag{4-15}$$

限制-分配模型假定茎叶中PAHs含量C_T来自根部吸收后的一系列连续传输和分配过程，忽略了叶面吸收的贡献。因而，计算α_{pt}值时导致的结果是：

$$\alpha_{pt}^* = (C_T/C_w)/(f_{pw} + f_{ch}K_{ch} + f_{lip}K_{ow}) \tag{4-16}$$

而真实的α_{pt}值应为

$$\alpha_{pt} = (C_t/C_w)/(f_{pw} + f_{ch}K_{ch} + f_{lip}K_{ow}) \tag{4-17}$$

显然，$\alpha_{pt}^* \geqslant \alpha_{pt}$，只有当$C_v=0$时两者才相等。然而，植物叶面会吸收积累有机污染物。因而，忽略叶面吸收的影响必然导致α_{pt}值被高估，从而造成预测值高于实测值。

测得空白实验茎叶中4种PAHs的浓度分别为苊2.30 μg/kg、芴2.23 μg/kg、菲6.38 μg/kg、芘3.89 μg/kg，从而证实了植物叶面吸收的事实。由于实验中所有处理均随机放置，并不断调换位置，因而可以近似认为空气中PAHs浓度(C_a)是均匀的，且空白实验茎叶中PAHs浓度代表了叶面吸收值C_v。为说明叶面吸收对模型预测的影响，分别用公式(4-16)和公式(4-17)(式中$C_t=C_T-C_v$，C_T值即为表4-13中茎叶的C_{pt}值，C_v即为空白实验茎叶中PAHs浓度)计算了排除叶面吸收前后4种PAHs茎叶的α_{pt}值及由该α_{pt}值预测茎叶中PAHs含量的最大预测误差，列于表4-14。

表4-14　扣除叶面吸收值前后茎叶α_{pt}值和最大预测误差

多环芳烃	茎叶α_{pt}		茎叶最大预测误差/%	
	α_{pt}^*	α_{pt}	α_{pt}^*预测	α_{pt}预测
苊	4.39×10^{-2}	4.34×10^{-2}	32.3	31.0
芴	1.80×10^{-2}	1.77×10^{-2}	46.5	45.2
菲	7.58×10^{-3}	6.79×10^{-3}	53.2	43.6
芘	7.36×10^{-4}	3.46×10^{-4}	78.4	47.1

由表4-14可知，公式(4-16)计算得到的α_{pt}^*值明显比公式(4-17)计算α_{pt}值高。

该结果与预期一致，充分表明忽略叶面吸收的贡献而将茎叶中 PAHs 全部看作根部传输值将会高估 α_{pt} 值，而用该 α_{pt} 值预测茎叶中 PAHs 含量必然增大预测误差（表 4-14）。这是图 4-18 中模型对茎叶中 PAHs 含量预测准确性较根系差的原因。此外，PAHs 脂溶性越高（即 K_{ow} 越大，见表 4-14），忽略叶面吸收造成的 α_{pt} 值偏差越大，由此产生的茎叶 PAHs 含量预测误差也越大。对苊、芴、菲、芘 4 种 PAHs，忽略叶面吸收造成的预测误差分别为 1.3%、1.3%、9.6%、31.3%。

通过比较 C_T 和 C_v 值可知，茎叶中 4 种 PAHs 主要来自根部传输。图 4-19 为 4 种 PAHs 传输系数 TF 与 $\log K_{ow}$ 的关系曲线，可见，TF 值随 $\log K_{ow}$ 增大而减小，表明 PAHs 脂溶性越高越难由根系向茎叶传输。图 4-20 为茎叶-空气富集系数 BCF_{av} 与辛醇-气分配系数 K_{oa} 的关系曲线。BCF_{av} 值由实验测得，K_{oa} 值引自文献[41]。由图 4-20 可知，$\log BCF_{av}$ 与 $\log K_{oa}$ 呈线性正相关。由于 K_{oa} 与 K_{ow} 一样反映了有机污染物脂溶性的高低，因而，该结果表明 PAHs 脂溶性越高，茎叶-空气富集系数越大，叶面吸收作用越强。综合考虑两方面作用，发现 PAHs 脂溶性越高，根部传输作用越弱，叶面吸收作用越强，从而导致叶面吸收对模型预测的影响越大。

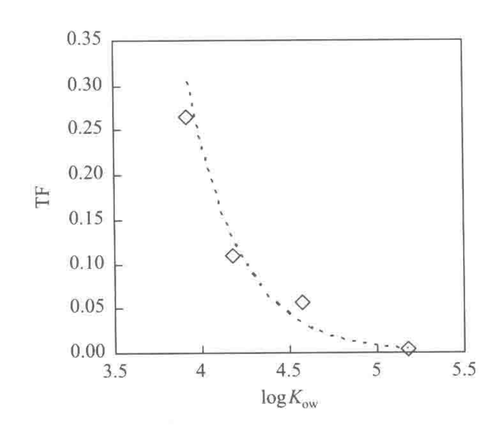


图 4-19　TF 与 $\log K_{ow}$ 的关系曲线

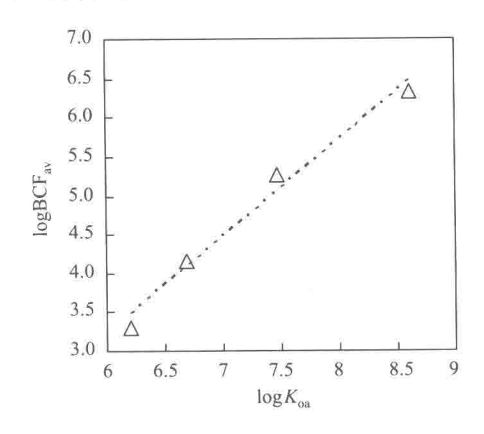


图 4-20　$\log BCF_{av}$ 与 $\log K_{oa}$ 的关系曲线

由于限制-分配模型未考虑叶面吸收，影响了模型预测的准确性，因而要考虑修正限制模型，以更准确地预测植物吸收积累有机污染物的程度。由上述分析可知，公式(4-15)中 C_t 为根部传输值，可以根据限制-分配模型进行预测；C_v 为叶面吸收值，若能根据空气中 PAHs 含量对其进行预测，有望修正和完善预测模型。

目前较为简便的叶面吸收模型多是建立在有机污染物在空气和叶片之间分配平衡基础之上的回归模型。例如，Bacci 等[42]较早研究了植物叶片对气态有机污染物的吸收行为，提出了经典的杜鹃花模型。该模型建立在茎叶-空气富集系数(BCF)与 K_{ow} 及亨利系数(H_c)的关系基础之上，即

$$\log(BCF\ H_c) = -1.95 + 1.14\log K_{ow} \tag{4-18}$$

又如 Kipopoulou 等[43]研究指出，茎叶对空气中 PAHs 的富集系数（BCF_{av}）与 PAHs 的辛醇-气分配系数 K_{oa}线性相关，即

$$BCF_{av} = aK_{oa} + b \tag{4-19}$$

式中，a、b 为常数。但这些模型仅对那些与所研究有机污染物结构性质类似的化合物较为准确，无法对所有植物和有机污染物进行系统而准确地预测。

1999 年，McLachlan[44]提出了植物吸收空气中有机污染物的 3 种途径，并建立了相应的预测模型，即

$$C_v/C_g = K_{vg} \tag{4-20}$$

$$C_v/C_g = Av_{gg}t/V \tag{4-21}$$

$$C_v/C_p = v_p A/(V k_e) \tag{4-22}$$

式中，C_v为茎叶中有机污染物的含量；C_g、C_p分别为气态和颗粒态有机污染物的含量（其他参数略）。公式（4-20）、公式（4-21）、公式（4-22）对应的分别是气态吸收平衡途径（equilibrium partitioning），动力限制气态沉降途径（kinetically limited gaseous deposition）和颗粒态沉降途径（particle-bound deposition）。不同性质的有机污染物吸收途径不同。概括起来，$\log K_{oa} < 8$ 的有机污染物，以第一种途径为主；$\log K_{oa} = 8 \sim 11$ 的有机污染物，以第二种途径为主；而 $\log K_{oa} > 11$ 的有机污染物，则以第 3 种途径为主。显然，该模型涵盖了空气中可能存在的挥发半挥发性有机污染物，因而具有广阔的应用范围。为此，可以考虑将限制-分配模型与 McLachlan 的模型结合起来预测植物茎叶中 PAHs 含量。所采用的 4 种 PAHs 都以第一种吸收途径为主，结合公式（4-11）、公式（4-15）、公式（4-20）得到：

$$C_T = \alpha_{pt} C_w[f_{pw} + f_{ch}K_{ch} + f_{lip}K_{ow}] + K_{vg} C_g \tag{4-23}$$

由公式（4-23）可知，已知 α_{pt}和平衡时茎叶-空气富集系数（分配系数）K_{vg}，就可以由测得的空气和溶液介质中 PAHs 浓度及相关参数预测植物体内 PAHs 含量。显然，公式（4-23）对茎叶中 PAHs 含量预测的准确性很大程度上依赖于对 α_{pt}和 K_{vg}测定或计算的准确性。

用公式（4-23）预测黑麦草茎叶 PAHs 含量，首先需要测得空气 PAHs 含量，由茎叶-空气分配系数预测经叶面吸收的 PAHs 含量，然后从茎叶 PAHs 含量中扣除叶面吸收值，根据限制-分配模型计算得到 α_{pt}值，再用 α_{pt}值预测经根部传输到达茎叶的 PAHs 含量，最后将由空气 PAHs 含量预测得到的叶面吸收值和由溶液 PAHs 含量预测得到的根部传输值相加，得到茎叶 PAHs 含量的预测值。

以菲和芘为例检验了修正模型的预测性能。图 4-21(a)给出了茎叶中菲的实测值和分别由原模型和修正模型计算得到的预测值。图 4-21(b)则作为对照，比较了扣除叶面吸收影响前后模型预测值和实测值。由图 4-21(a)可知，在准确预测叶面吸收值的前提下，修正模型较原模型能够更好地预测黑麦草茎叶中菲含量，预测值与实测值更加吻合，最大预测误差由修正前的 53.2%下降至修正后的

31.0%。图 4-21(b)则进一步说明了叶面吸收对模型预测的影响。忽视叶面吸收导致 α_{pt} 值增大，预测值偏离实测值；而扣除叶面吸收的影响，α_{pt} 值显著降低，预测值与实测值更加吻合。

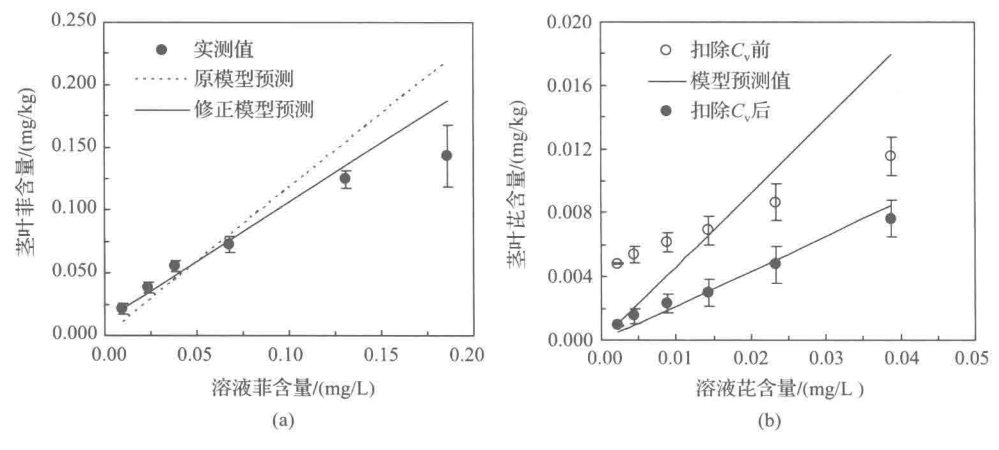


图 4-21　黑麦草茎叶中菲和芘含量的预测值和实测值

修正模型预测的准确性很大程度上依赖于 K_{vg} 值的准确性。显然，K_{vg} 值受环境因素影响较大。如 Kipopoulou 等[43]研究发现自然环境下 PAHs 在植物茎叶中的富集系数 $\log BCF_{av}$ 与 $\log K_{oa}$ 线性关系的斜率仅为 0.523，远低于本研究中的 1.25(图 4-20)，表明实际环境中茎叶吸收达到平衡的程度较低。此外，公式(4-23)仅适用于吸收较易达平衡的有机污染物($\log K_{oa}<8$)；对 $\log K_{oa}=8\sim11$ 或 >11 的有机污染物，用公式(4-21)或(4-22)与限制-分配模型结合进行预测更为合适。

综述所述，针对限制-分配模型仅考虑根部传输的局限，将植物叶面吸收校正因子等耦合到限制-分配模型中，显著提高预测农作物有机物污染程度的准确性，为污染地区选择合适农作物、保障农产品安全提供了理论依据。

我国人多地少，仍需在土壤污染地区生产安全农产品。首先可通过耦合叶面吸收校正因子的限制-分配模型的预测，选择合适的农作物，生产安全农产品；如无法通过选择合适的作物实现目标，可采用吸附固定，阻控作物的吸收积累；若仍不能实现目标，则需先原位修复有机污染土壤，再生产安全农产品。

4.4　表面活性剂对土壤有机污染的缓解阻控作用

我国土地资源短缺，土壤有机污染比较严重，影响农产品安全。如何通过有效方法增强土壤吸附固定有机污染物，阻控其向植物迁移积累，在土壤污染地区生产安全农产品，是土壤和环境科学领域必须解决的重大问题之一。在土壤-植物体系

中，土壤有机污染物的赋存形态决定其生物有效性，进而影响植物的吸收积累，因此，可利用表面活性剂调控有机污染物的土壤固-液-气界面行为及生物有效性，实现土壤有机污染的缓解与阻控。研究发现，在土壤中加入微量阳离子表面活性剂能显著增强土壤吸附固定有机污染物，降低土壤水相中有机污染物的浓度[45-52]，并减少土壤有机污染物的挥发[53]，由此阻控有机污染物在土壤-植物系统中的迁移积累，保障农产品的安全。本节旨在阐述表面活性剂对土壤中有机污染物增强吸附固定及其对植物吸收积累的阻控作用，以溴化十四烷基吡啶(MPB)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)为阳离子表面活性剂代表，PAHs 为有机污染物的代表，研究了 MPB、CTMAB 对黑麦草、胡萝卜、茼蒿、白菜、生菜等吸收积累土壤中菲的影响及规律，并分析其机理[52-55]。

4.4.1　土壤有机污染物的赋存形态与影响因素

笔者等将土壤中有机污染物的赋存形态分为水溶态、酸溶态、结合态和锁定态(表 4-15)。应用连续超声萃取法可连续萃取水溶态、酸溶态和结合态 PAHs，根据化学质量平衡原理可计算锁定态 PAHs 的含量。以菲为 PAHs 的代表，应用同位素实验，验证了连续超声萃取法的准确性。连续超声萃取法和同位素法的结果见图 4-22。

表 4-15　土壤中有机污染物形态分类

形态	提取液	物理意义
水溶态	H_2O	可被水淋溶，随径流到地表水或地下水中，易被植物吸收
酸溶态	模拟根系分泌物	可被植物根系分泌物或低分子量有机酸脱附，可被植物吸收
结合态	正己烷：二氯甲烷(1：1)	可被有机溶剂脱附，不易被植物吸收
锁定态	—	通常条件下不易释放，难以被植物吸收

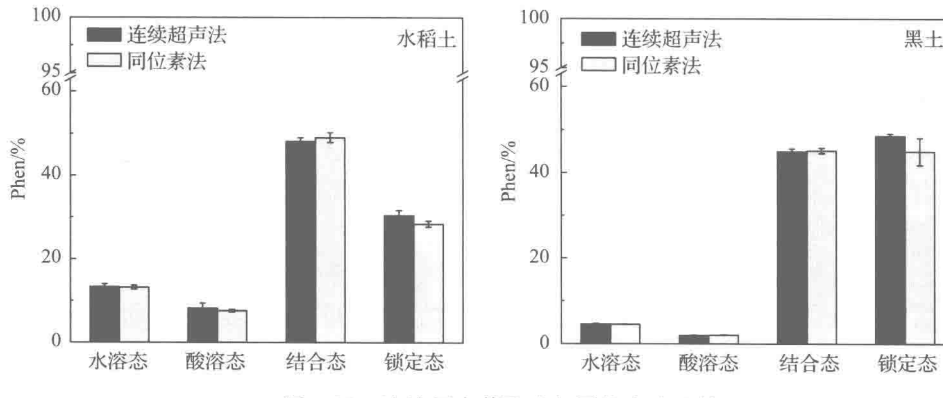


图 4-22　连续超声萃取法与同位素法比较

以 PAHs 为有机污染物的代表，探讨了黑土(f_{oc}，6.91%)、水稻土(f_{oc}，0.88%)中菲(Phen)、芘(Py)、荧蒽(Fla)、苯并芘(BaP)的形态分布。结果显示，土壤 Phen、Py 和 Fla 主要以结合态和锁定态形态存在，少量以水溶态或酸溶态形式存在；土壤中 BaP 则以结合态和锁定态形态存在。PAHs 的 K_{ow}越大，土壤结合态和锁定态 PAHs 比例越高(图 4-23)。结合态含量主要由土壤性质和有机污染物本身性质共同决定。在有机质含量较低的水稻土中，结合态比例往往较高，说明土壤有机质会抑制有机污染物的脱附。

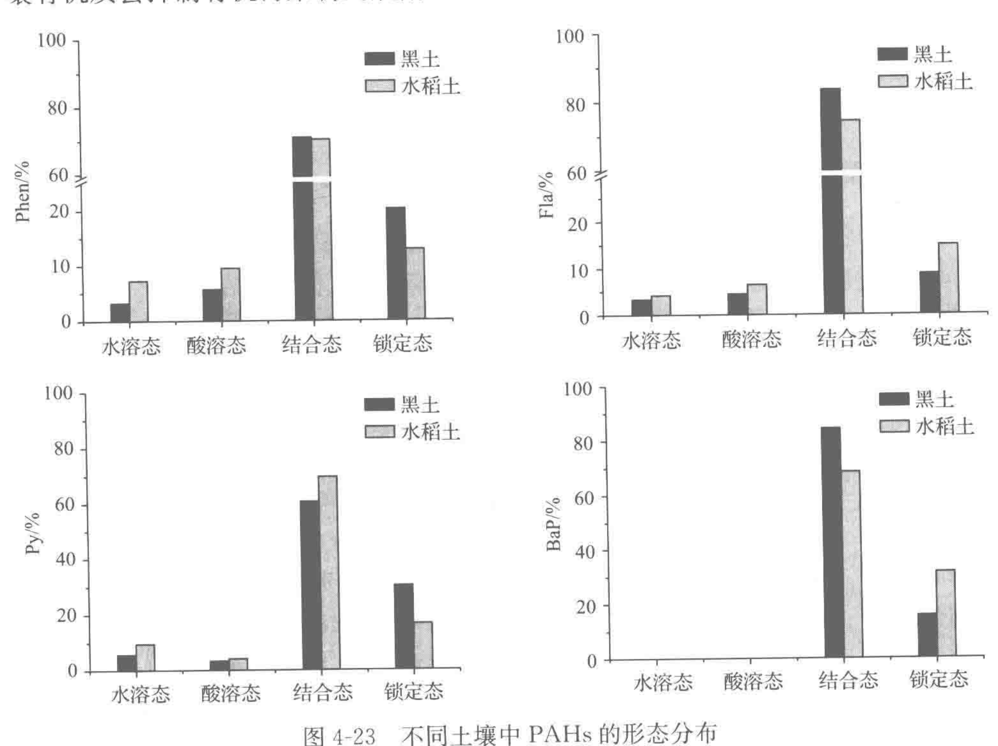


图 4-23　不同土壤中 PAHs 的形态分布

随老化时间的延长(图 4-24)，PAHs 的水溶态和酸溶态比例都明显降低，后期下降幅度减缓。3 环的 Phen 结合态比例随老化时间有较明显的下降，而 4～5 环 PAHs 下降幅度不明显。锁定态比例则随老化时间逐渐升高，在老化的 210 天中，锁定态 BaP 变化并不明显，仅为 1.7%，而锁定态的 Phen 则升高了 18%，两者之间有较大差异。

土壤中有机污染物的吸附扩散通常分为快速扩散和慢速扩散两个阶段。在慢速扩散中，有机污染物逐渐扩散到土壤的微孔结构中，进而不能被土壤动物或微生物接触到，所以在土壤颗粒中有机污染物的生物有效性主要受到慢速扩散的影响。当有机污染物被土壤不同组分吸附，随着接触时间的延长，污染物逐渐转向不可逆吸附，生物有效性逐渐降低。用半透膜解吸量模拟的 PAHs 生物有效性与土壤中

图 4-24　老化时间对 PAHs 形态分布的影响

四种赋存形态比较见图 4-25。结果表明,半透膜解吸量模拟的生物有效性含量与水溶态及酸溶态比例之和基本相等,表明水溶态和酸溶态是生物有效态 PAHs。

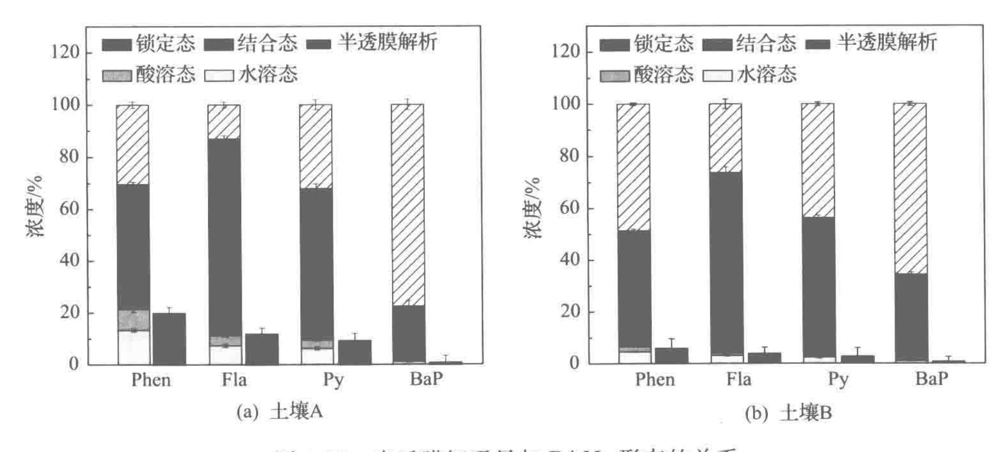


图 4-25　半透膜解吸量与 PAHs 形态的关系

由于各个形态之间不是独立而是连续的，在脱附过程中，少部分结合态也可转化为生物有效的形态，但土壤中绝大部分结合态和锁定态是不能被生物利用的。

土壤中 Cr(Ⅵ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)等重金属与 PAHs 复合，可改变 PAHs 的形态分布(图 4-26)。如 Cr(Ⅵ)与 PAHs 共存时能提高 PAHs 锁定态的比例，抑制土壤中 PAHs 的脱附，促进“老化”过程。

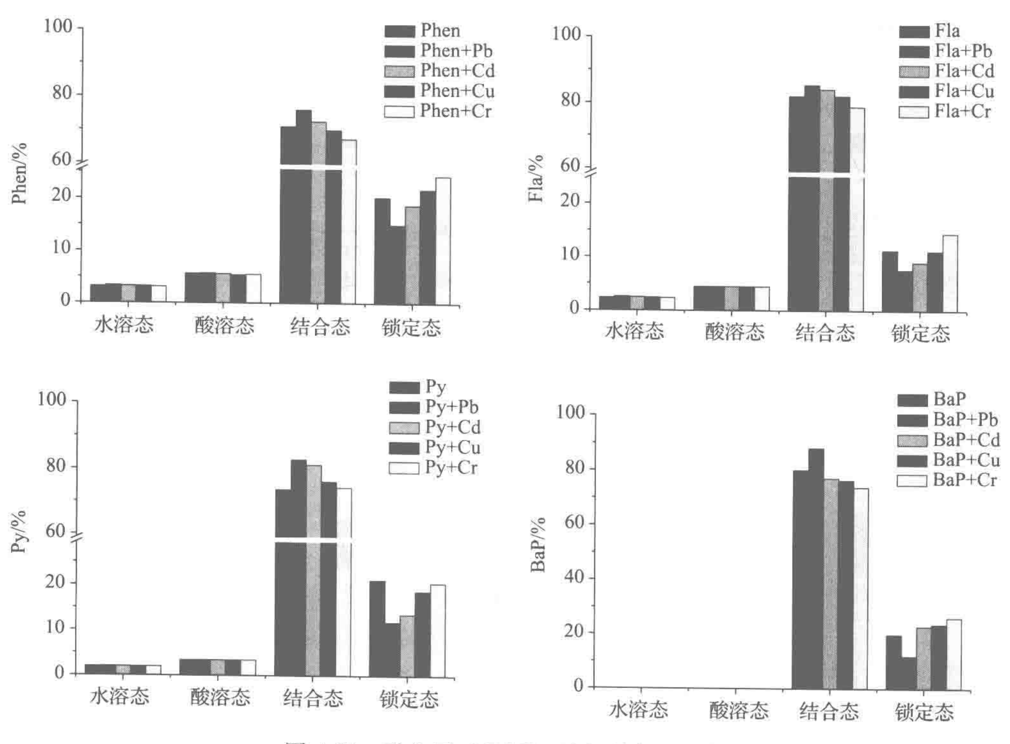


图 4-26 重金属对 PAHs 赋存形态的影响

4.4.2 阳离子表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物及其机理

溴化十四烷基吡啶(MPB)等阳离子表面活性剂能显著增强土壤吸附固定对硝基苯酚、苯酚和萘等有机污染物，主要由于 MPB 阳离子的 N 端被吸附在带负电荷的土壤表面，烷基链聚集在一起形成有机相，土壤溶液中有机污染物通过分配作用进入该有机相，由此提高土壤对有机污染物的截留固定作用。实验表明，土壤溶液中 MPB 对溶解度大的对硝基苯酚、苯酚的增溶作用可以忽略不计。因此，MPB 增强土壤对苯酚、对硝基苯酚的吸附固定作用过程如图 4-27 所示。

图 4-27 中：(1)为土壤本身有机质对有机污染物的分配作用，作用强弱用有机碳(f_{oc})标化的分配系数(K_{oc})表示；(2)为阳离子表面活性剂在土壤上的吸附作用

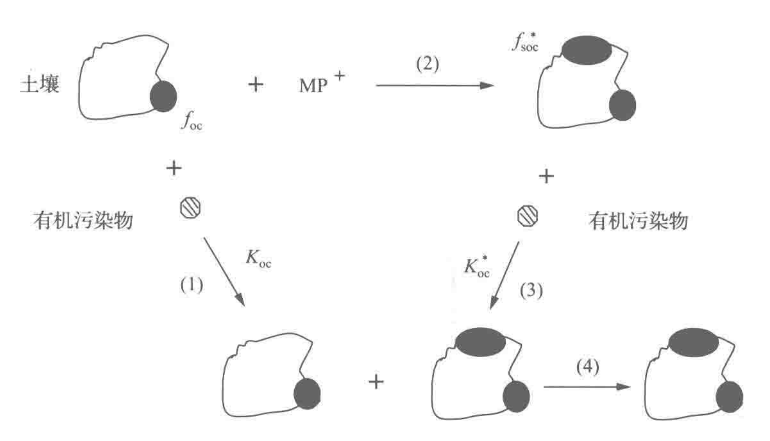


图 4-27　表面活性剂 MPB 增强土壤吸附固定有机污染物的示意图

(包括阳离子交换吸附、溶解在有机质中和疏水键作用等)；(3)为吸附在土壤上的表面活性剂烷基链形成的有机相对有机污染物的分配作用，作用强弱用新增有机碳(f^*_{soc})标化的分配系数(K^*_{oc})表示；(4)为总吸附过程。

有机污染物在土壤-MPB-水体系中的吸附作用是土壤本身有机质和吸附态表面活性剂的烷基链形成有机相对有机污染物共同作用的结果。根据分配理论，其总吸附量($Q_{总}$)为

$$Q_{总} = K_{oc} f_{oc} C_e + K^*_{oc} f^*_{soc} C_e \tag{4-24}$$

根据 K^*_d 的定义，表达式(4-24)可变为

$$K^*_d = K_{oc} f_{oc} + K^*_{oc} f^*_{soc} \tag{4-25}$$

根据式(4-25)可得，对特定有机污染物在一定土壤上的 $K_{oc} f_{oc}$ 为定值，加入表面活性剂 MPB 后，K^*_d 增大是由 $K^*_{oc} f^*_{soc}$ 增大所致。

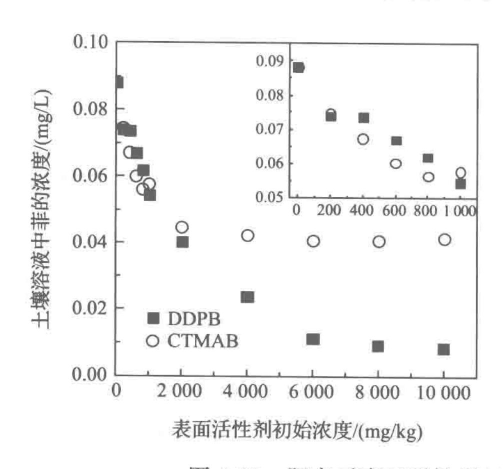
随 MPB 加入量增大，吸附到土壤上的 MPB 增多，相应的 f^*_{soc} 值增大，到一定程度后新增的有机碳含量基本恒定。可见，$K^*_{oc} f^*_{soc}$ 值增大的原因之一是 f^*_{soc} 增大(量变)。f^*_{soc} 大小取决于过程(2)，与土壤的阳离子交换容量成正相关。

根据式(4-25)可得，$K^*_d \sim f^*_{soc}$ 呈线性关系，线性的斜率则为 K^*_{oc}(表 4-16)。由表 4-16 可得，K^*_{oc} / K_{oc} 比值范围为 9.45～25.96，表明表面活性剂形成的有机相对有机污染物的分配作用(K^*_{oc})远强于土壤本身有机质的作用(K_{oc})；这是由于表面活性剂烷基链形成的有机相的极性比土壤本身有机质的极性低。可见，$K^*_{oc} f^*_{soc}$ 值增大的另一个原因是 K^*_{oc} 的增大(质变)。比较对硝基苯酚、苯酚在不同土壤上的 K^*_{oc} 值可知，K^*_{oc} 值与土壤本身的有机碳含量 f_{oc} 呈负相关，主要是由于部分 MPB 通过溶解到土壤有机质中而被吸附，该部分 MPB 处于分散状态，对有机污染物不起分配作用。

表 4-16 对硝基苯酚、苯酚、萘在土壤有机质上的 K_{oc}^* 和 K_{oc}^*/K_{oc} 比值

参数	水稻土		潮土		红壤 2
	对硝基苯酚	苯酚	对硝基苯酚	苯酚	对硝基苯酚
K_{oc}^*	897.3	220.1	536.4	160.0	480.0
K_{oc}^*/K_{oc}	25.96	13.00	15.52	9.45	13.89

阳离子表面活性剂能增强土壤吸附固定有机污染物，影响有机污染物的土壤固-液、固-气界面行为。研究表明，在土壤中加入溴化十六烷基三甲基胺(CT-MAB)，可阻控土壤中菲的脱附，CTMAB 浓度为 0～1000 mg/kg 时，土壤溶液中菲的浓度显著下降，当 CTMAB 浓度为 1000～10 000 mg/kg 时，土壤溶液中菲的浓度基本恒定。当土壤中加入 0～6000 mg/kg 溴化十二烷基二甲基吡啶(DDPB)时，土壤溶液中菲浓度逐渐下降。同样，表面活性剂对芘的土壤固-液界面行为有重要影响，但当 CTMAB 浓度小于 6000 mg/kg 时，土壤溶液中芘浓度达到平衡，即阳离子表面活性剂增强土壤吸附固定 PAHs 的效果更好，见图 4-28[55]。



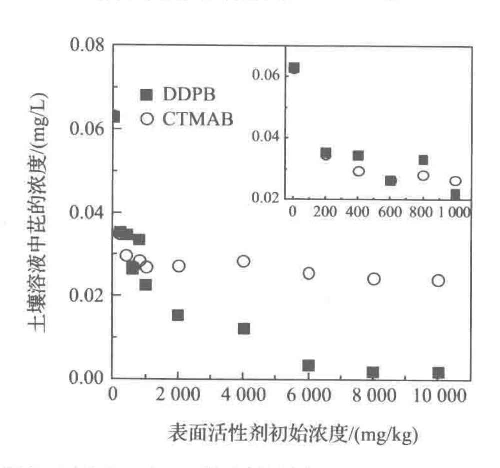


图 4-28 阳离子表面活性剂对污染土壤中 PAHs 分配的影响

阳离子表面活性剂能显著减缓土壤中芘等 PAHs 的挥发。研究结果表明，DDPB 处理后，土壤中芘的残留量显著高于对照(图 4-29)。随着土壤中 DDPB 加入量增大，对芘的挥发抑制作用逐渐增强(图 4-30)。阳离子表面活性剂对土壤中 PAHs 挥发的抑制作用与土壤含水率有关；含水率越低，抑制挥发的作用越显著(图 4-31)。表面活性剂抑制土壤 PAHs 挥发主要体现在对土壤 PAHs 固-气、液-气平衡的影响。

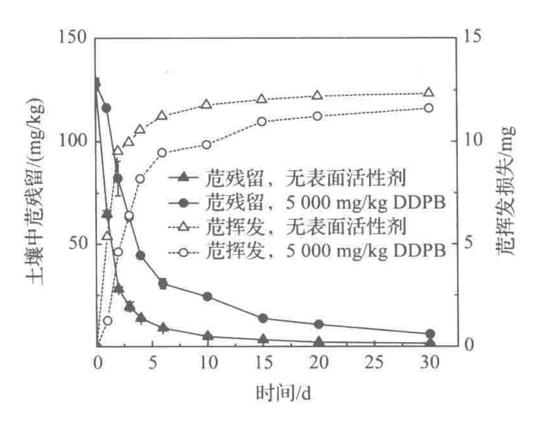


图 4-29　土壤中芘残留量随时间变化曲线
(25℃±0.5℃,土壤含水量 20%)

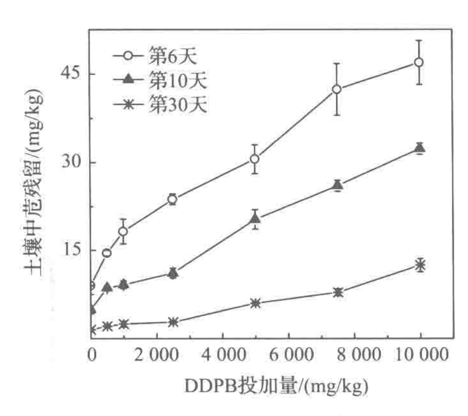
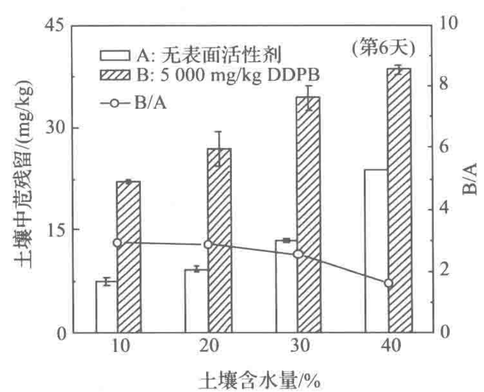


图 4-30　DDPB 对土壤中芘残留量的影响
(25℃±0.5℃,土壤含水量 20%)



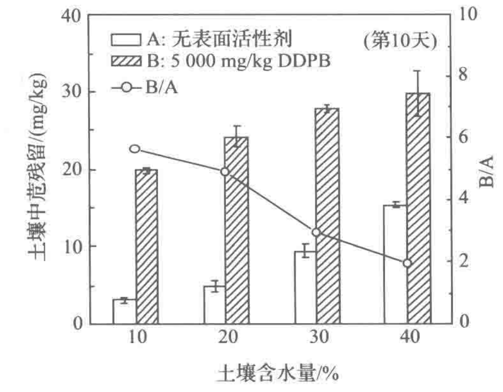


图 4-31　DDPB 对不同含水率土壤中芘挥发的影响(25℃±0.5℃)

4.4.3　表面活性剂对植物吸收积累土壤有机污染物的阻控作用

研究了阳离子表面活性剂对黑麦草、胡萝卜、茼蒿、白菜等植物吸收积累 PAHs 的阻控作用,从植物生物量及土壤微生物活性等方面,分析评价了表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物、生产安全农产品的生态风险。

1. 表面活性剂阻控黑麦草吸收积累有机污染物

试验了 0～600 mg/kg MPB 添加浓度下,菲污染土壤中种植 30 d 后黑麦草的生长状况(图 4-32)。结果表明,在未添加 MPB 的土壤中,黑麦草生物量随土壤菲污染程度的增加而减少,表明土壤中菲对黑麦草生长有一定的抑制作用。

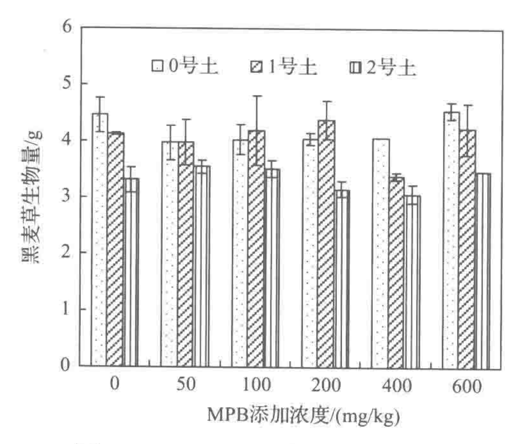


图 4-32　MPB 对黑麦草生长的影响

经 30 d 种植后，MPB 对黑麦草根系及茎叶吸收积累菲的影响见图 4-33。在 0～600 mg/kg MPB 范围内，不同菲污染水平下黑麦草根系中菲含量随 MPB 浓度增加整体呈下降趋势。当 MPB 为 600 mg/kg 时，两种污染土壤中黑麦草根系菲含量由未添加 MPB 时的 0.52 mg/kg 和 0.75 mg/kg 分别减少至 0.12 mg/kg 和 0.35 mg/kg，分别降低了 77.0%和 53.3%[图 4-33(a)]。黑麦草茎叶中菲含量同样呈下降趋势[图 4-33(b)]，由未添加 MPB 时的 0.34 mg/kg 和 0.53 mg/kg 分别减少至 0.12 mg/kg 和 0.26 mg/kg，分别降低了 64.7%和 50.9%。因此，MPB 在 0～600 mg/kg 内能抑制黑麦草吸收积累土壤中的菲。

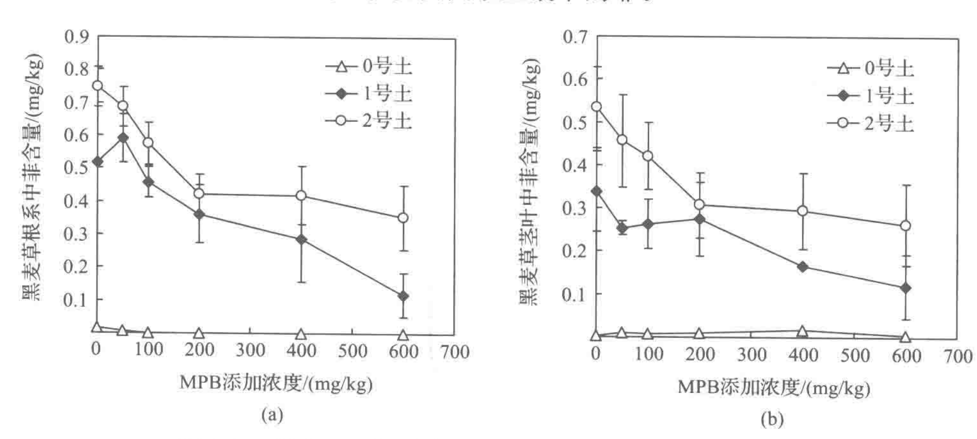


图 4-33　MPB 对黑麦草根系(a)和茎叶(b)吸收积累菲的影响

图 4-34 为种植黑麦草 30 d 后土壤中菲的残留量与 MPB 添加浓度的关系。结果表明，未添加 MPB 时，两种土壤中菲浓度由种植黑麦草前的 26.27 mg/kg 和 126.08 mg/kg 分别降至 1.92 mg/kg 和 4.02 mg/kg；随 MPB 添加浓度的增大，土壤中菲的残留量呈上升趋势，MPB 浓度为 600 mg/kg 时，两种土壤中菲的残留量

分别为 2.92 mg/kg 和 6.76 mg/kg，与未添加 MPB 的土壤相比，分别增加了 52.0%和 68.0%。可见，MPB 能增强固定土壤中的菲，这是其抑制黑麦草吸附积累菲的重要原因。

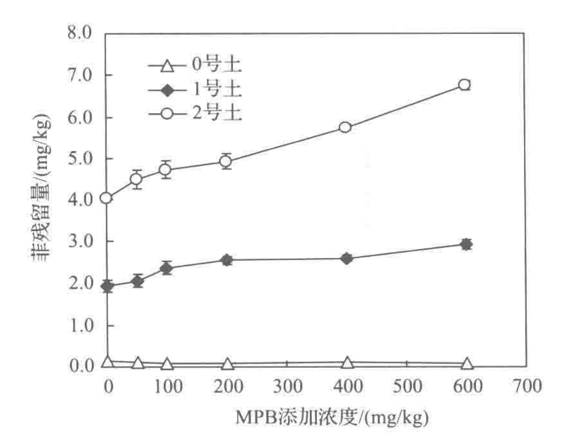


图 4-34　MPB 对种植黑麦草(30 d)土壤中菲残留量的影响

图 4-33、图 4-34 结果显示，黑麦草对土壤中菲的吸收积累随 MPB 添加浓度增加而减少，而土壤中菲的残留量随 MPB 浓度增加而增大。为证实土壤中菲生物可利用性降低是阻控植物吸收积累菲的主要原因，比较分析了黑麦草对菲的生物富集系数与土壤中 MPB 加入量的关系。

表 4-17 显示，黑麦草根系及茎叶对菲的富集系数(RCF、SCF)均随 MPB 浓度增加而下降，土壤 1 中黑麦草的 RCF 值总体上大于土壤 2，且下降趋势更为明显。RCF、SCF 值下降表明 MPB 增强吸附固定能降低了黑麦草对菲的吸收积累能力。图 4-35 为土壤 2 中菲的生物可利用性与 MPB 添加量的关系。随 MPB 添加浓度增加，土壤中菲的生物可利用率降低，由未添加 MPB 时的 68.7%降低至 600 mg MPB/kg 时的 31.7%，最大下降程度达 53.9%。图 4-36 显示黑麦草根系及茎叶

表 4-17　MPB 对黑麦草吸收积累菲的表观富集系数的影响

C_{MPB}/(mg/kg)	RCF		SCF	
	土壤 1	土壤 2	土壤 1	土壤 2
0	0.2686	0.2126	0.1761	0.1517
50	0.2882	0.1753	0.1242	0.1165
100	0.1936	0.1213	0.1113	0.0890
200	0.1424	0.0855	0.1080	0.0625
400	0.1107	0.0730	0.0642	0.0513
600	0.0405	0.0523	0.0408	0.0391

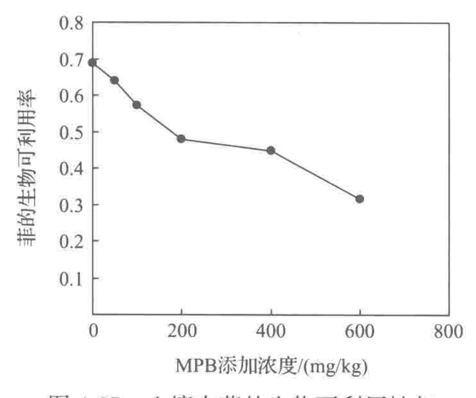


图 4-35 土壤中菲的生物可利用性与MPB添加浓度之间的关系

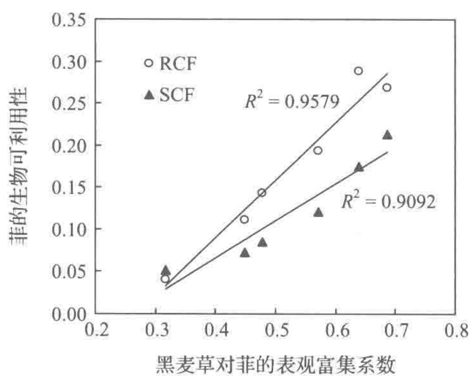


图 4-36 黑麦草对菲的表观生物富集系数与其生物可利用性的关系

富集系数与土壤中菲的生物可利用性显著线性相关，R^2 值分别达 0.96 和 0.91。因此，可以认为土壤中菲生物可利用性降低是阻控植物吸收菲的主要原因。

MPB 阻控植物吸收积累土壤中菲的主要机制如下：MPB 的阳离子端能吸附在带负电荷的土壤表面形成有机相，菲等疏水性有机污染物能通过分配作用进入该有机相；因该有机相对有机污染物的吸附能力远大于土壤有机质，故能增强土壤对有机污染物的固定作用；土壤吸附态 MPB 的吸附固定作用限制了菲从土壤固相向土壤溶液迁移，及向大气的挥发迁移，即土壤中菲的生物可利用性降低，从而阻控黑麦草植株吸收积累菲。这为表面活性剂增强土壤吸附固定有机污染物，在土壤污染地区生产安全农产品提供了新的思路。

2. 表面活性剂阻控作物吸收积累土壤有机污染物

研究了表面活性剂对胡萝卜、茼蒿、生菜、白菜等作物吸收积累 PAHs 等有机污染物的阻控作用，并探讨了表面活性剂对作物生长及土壤微生物活性的影响，以考察技术的生态风险。

MPB 对胡萝卜地上及地下部分吸收积累污染土壤中菲的影响见图 4-37。MPB 浓度为 0～600 mg/kg 时，不同浓度菲污染土壤上种植胡萝卜，不同组织中菲含量均随 MPB 浓度增加呈下降趋势。当两种土壤中 MPB 浓度为 600 mg/kg 时，胡萝卜皮和茎叶中菲含量均最低，其中皮中菲含量由未添加 MPB 时的 0.35 mg/kg 和 0.42 mg/kg 分别减少至 0.08 mg/kg 和 0.09 mg/kg，分别比对照降低了 75.9% 和 79.2%；茎叶中菲含量由未添加 MPB 时的 0.19 mg/kg 和 0.22 mg/kg 分别减少至 0.07 mg/kg 和 0.08 mg/kg，分别降低了 65.7%和 65.4%。胡萝卜肉中菲含量随土壤 MPB 浓度的增加同样呈下降趋势，MPB 浓度为 200 mg/kg 左右时，降低程度最大，由未添加 MPB 时的 0.32 mg/kg 和 0.38 mg/kg 分别减少至 0.06 mg/kg 和 0.09 mg/kg，分别降低了 80.5%和 75.8%。

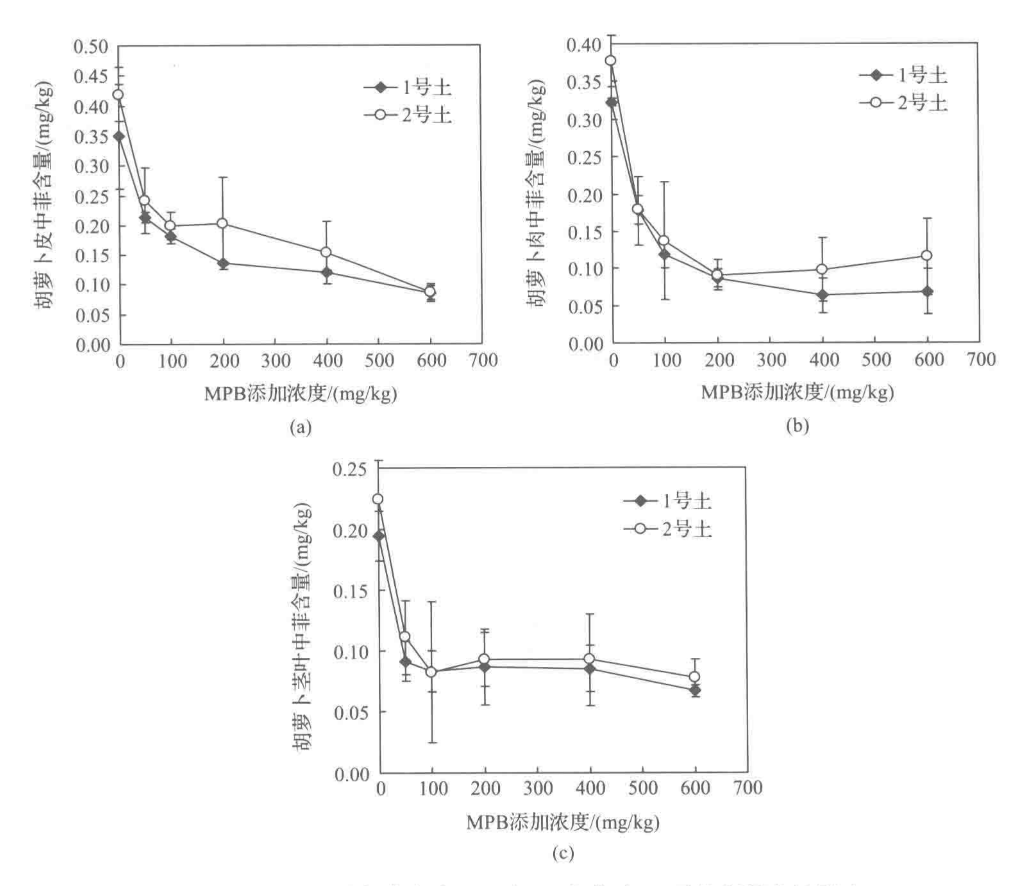


图4-37　MPB对胡萝卜皮(a)、肉(b)和茎叶(c)吸收积累菲的影响

研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对茼蒿、生菜、白菜等蔬菜吸收积累土壤中菲、芘的影响,结果见图4-38。投加适量的CTMAB(0~400 mg/kg)能显著减少茼蒿、生菜、白菜三种蔬菜茎叶中菲和芘的含量,对菲、芘的富集系数随着表面活性剂浓度增大而逐渐减小。当CTMAB浓度为200 mg/kg时,阻控作用达到最大,茼蒿、白菜、生菜茎叶中的菲和芘分别比不加表面活性剂时减少66%和51%,62%和71%,以及34%和53%。因此,CTMAB也可用于阻控作物吸收积累土壤中PAHs等有机污染物。

以茼蒿作为受试植物,有机质含量1.67%的小粉土为受试土壤,研究了表面活性剂投加方式及频率对阻控作物吸收效果的影响。结果表明,作物栽培期40天内,保持表面活性剂投加总量恒定(200 mg/kg),随着投加频率的增加,土壤中PAHs残留量增加,作物体内PAHs残留量减少(图4-39)。即以浇水方式将表面活性剂少量多次加入污染土壤,可提高表面活性剂增强土壤吸附有机污染物、阻控作物吸收的效果。

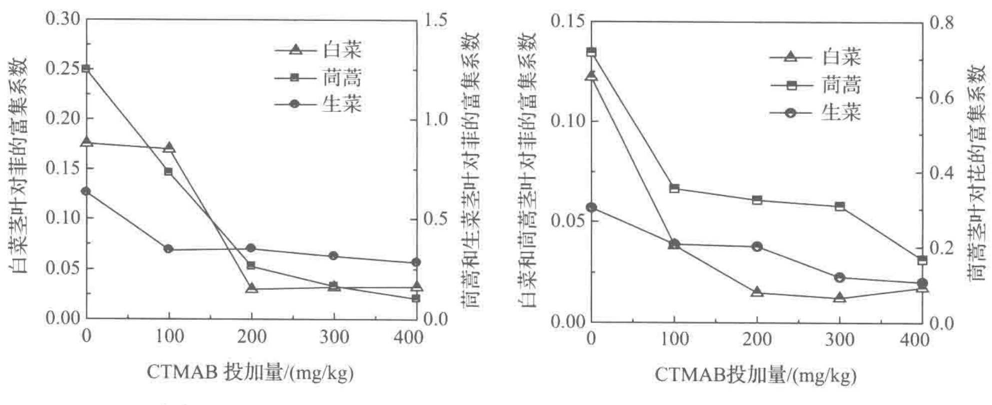


图 4-38　CTMAB 对三种作物吸收积累土壤中菲和芘的阻控作用

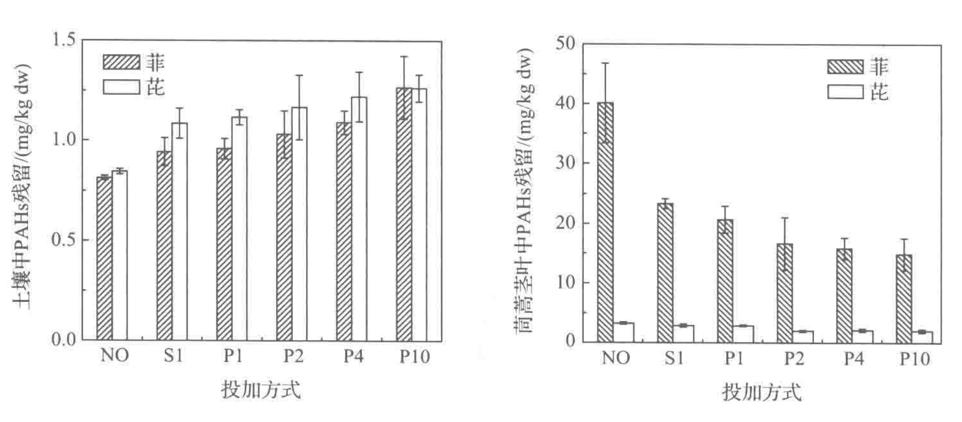


图 4-39　表面活性剂投加方式对增强土壤吸附固定-阻控茼蒿吸收积累 PAHs 的影响(处理 40 天)

NO：无表面活性剂；S1：土壤中预先拌入表面活性剂；P1：一次浇入(第 1 天)表面活性剂；P2：两次浇入(每 20 天)；P4：四次浇入(每 10 天)；P10：十次浇入(每 4 天)

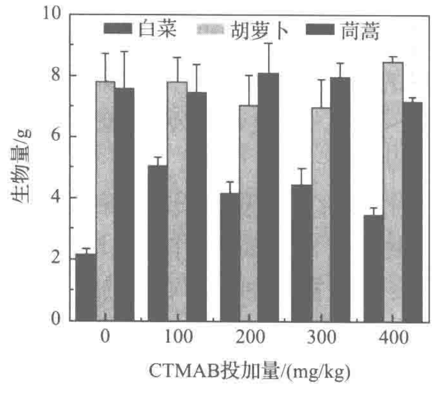


图 4-40　CTMAB 对不同作物生物量的影响

研究表明，在试验浓度范围内(0～400 mg/kg)，MPB、CTMAB、DDPB 等对作物生长、土壤微生物量及生物活性(土壤脱氢酶活性)无显著影响。图 4-40 为 CTMAB 对白菜、胡萝卜、茼蒿作物生物量的影响，表 4-18 为表面活性剂对土壤微生物量和微生物活性的影响。因此，应用表面活性剂增强土壤吸附固定-阻控作物吸收积累-生产安全农产品没有生态风险，有良好的推广应用前景。

表 4-18　表面活性剂对土壤微生物量和微生物活性的影响

投加量/(mg/kg)	土壤微生物量/(mg biomass-C/kg)		土壤脱氢酶活性/[mg TPF/(kg·h)]	
	CTMAB	DDPB	CTMAB	DDPB
0	742.9	742.9	1.318	1.318
100	660.8	575.0	1.468	1.338
200	704.5	681.9	1.208	1.385
300	684.8	745.0	1.417	1.498
400	625.9	578.7	1.331	1.421

4.5　生物炭对 PAHs 的吸附固定-缓解阻控作用

选择松针为生物质代表，在 100℃、300℃、400℃、700℃下炭化得到不同温度处理后的生物炭 P100、P300、P400、P700，以萘(Naph)、菲(Phen)、芘(Py)为目标污染物，考察了生物炭(加入量为 0.1%～5.0%)对土壤吸附 PAHs 的影响[56]。结果表明，随生物炭添加量增加，土壤吸附固定 PAHs 的能力明显提升，最大值比不添加生物炭时高 1000 多倍。添加 P100 明显增强土壤的分配作用，使其对 PAHs 吸附等温线的线性增加。以菲为例(图 4-41)，其 Freundlich N 指数由 0.793（土壤）增加到 0.931（5%P100），而添加 P300、P400、P700 则增加土壤吸附等温线的非线性，其吸附曲线 N 指数分别由 0.793（土壤）下降到 0.638（5% P300)、0.549（5%P400)、0.648（2%P700)。当添加量相同时，炭化温度越高，生物炭对土壤吸附固定 PAHs 的增强效应越显著，表现为 P700＞P400＞P300＞P100。当土壤中 P300 或 P400 含量分别超过 0.5%、0.1%时，土壤-生物炭混合物对 PAHs 的吸附主要由生物炭控制。通过比较生物炭添加土壤对 PAHs 实际吸附量和理论吸附量之间的差异，可知 P100 与 P300 添加土壤的实际吸附量和理论预测吸附量吻合较好；而 P400 与 P700 添加土壤的实际吸附量远远小于理论预测值，这种稀释效应在低浓度时更加明显。由于 P100 及 P300 吸附 PAHs 主要是分配作用，而 P400 和 P700 吸附 PAHs 主要为表面吸附作用，土壤中共存有机质对其表面吸附位点有竞争作用，从而阻碍 P400 和 P700 对 PAHs 的表面吸附。

用溶剂萃取法和水稻幼苗暴露法，研究了生物炭质 P100、P300、P400、P700 存在下 PAHs 的生物有效性。结果表明，对 P100、P300 和 P400 生物炭，5 种溶剂/混合溶剂(二氯甲烷、1∶1 丙酮和正己烷混合溶剂、1∶3 丙酮和正己烷混合溶剂、1∶4 甲苯和甲醇混合溶剂、1∶6 甲苯和甲醇混合溶剂)对萘、苊、菲、芘的萃取是完全的；但对 P700，五种溶剂对 4 种 PAHs 的萃取效率为萘≈苊＞菲＞芘，随着 K_{ow} 增大，其化学萃取性逐渐减弱。不同有机溶剂/混合溶剂对生物炭上菲和芘的萃取

图 4-41　添加不同浓度生物炭的土壤对菲的等温吸附曲线

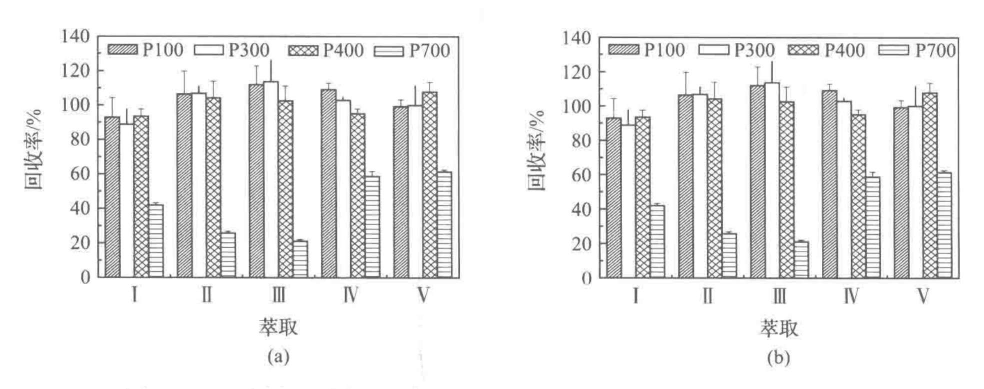


图 4-42　不同有机溶剂/混合溶剂对生物炭上菲(a)和芘(b)的萃取效率

Ⅰ二氯甲烷，Ⅱ丙酮：正己烷＝1：1，Ⅲ丙酮：正己烷＝1：3，Ⅳ甲苯：甲醇＝1：4，Ⅴ甲苯：甲醇＝1：6

效率见图 4-42。水稻幼苗暴露实验表明，PAHs 在水稻苗根中浓度 C_r 和茎叶中浓度 C_T 都与溶液中 PAHs 自由溶解态浓度 C_e 有关；随炭化温度升高，生物炭吸附锁定的 PAHs 量增加，溶液中自由溶解态 PAHs 减少，导致作物根和茎叶中 PAHs 减少。因此，生物炭对土壤中 PAHs 的生物有效性有重要影响。与溶液对照相比，添加土壤、生物炭、生物炭-土壤混合样后，植物体中菲减少约 15%、50%～

95%、80%～90%，芘减少约30%、70%～96%、72%～94%。通过比较固相中PAHs的可萃取量和吸附锁定量，发现有相当量的PAHs存储于生物炭中而不能被萃取，可见生物炭能明显增强土壤吸附固定PAHs，降低其生物可利用性和对农产品的潜在危害。因此，生物炭可增强土壤吸附固定-缓解阻控植物吸收积累有机污染物，在安全农产品生产中有良好的应用前景。

参考文献

[1] Cachada A, Pereira R, da Silva E F, Duarte A C. The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: State of the art and future challenges. Sci Total Environ, 2014, 472: 463-480

[2] Desalme D, Binet P, Chiapusio G. Challenges in tracing the fate and effects of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in vascular plants. Environ Sci Technol, 2013, 47: 3967-3981

[3] Zhang Q Z, Davis, L C, Erickson L E. Transport of methyl tert-butyl ether through alfalfa plants. Environ Sci Technol, 2001: 35, 725-731

[4] Terzaghi E, Wild E, Zacchello G, et al. Forest filter effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. Atmos Environ, 2013, 74: 378-384

[5] Sun H F, Yang Y A, Zhu Y X, Zhang Y. *In situ* investigation of the depuration of fluoranthene adsorbed on the leaf surfaces of living mangrove seedlings. Talanta, 2013, 116: 441-447

[6] Zezulka S, Klems M, Kummerova M. Root and foliar uptake, translocation, and distribution of [^{14}C] fluoranthene in pea plants (*Pisum sativum*). Environ Toxicol Chem, 2014, 33: 2308-2312

[7] Lin D H, Zhu L Z, He W, Tu Y Y. Tea plant uptake and translocation of PAHs from water and around air. J Agric Food Chem, 2006, 54: 3658-3662

[8] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. Chemosphere, 2004, 55: 1169-1178

[9] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1437-1444

[10] Li H, Sheng G, Chiou C T, Xu O Y. Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4864-4870

[11] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Sci Technol, 1994, 28: 939-943

[12] Zhan X H, Liang X, Xu G H, Zhou L X. Influence of plant root morphology and tissue composition on phenanthrene uptake: Stepwise multiple linear regression analysis. Environ Pollut, 2013, 179: 294-300

[13] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model. Environ Sci Technol, 2009, 43: 2740-2745

[14] Barbour J P, Smith, J A, Chiou C T. Sorption of aromatic organic pollutants to grasses from water. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8369-8373

[15] Zhu Y, Zhang S, Zhu Y G, et al. Improved approaches for modeling the sorption of phenanthrene by a range of plant species. Environ Sci Technol, 2007, 41: 7818-7823

[16] Jonker M T O. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose. Chemosphere, 2008, 70: 778-782

[17] Wang X, Yang K, Tao S, Xing B. Sorption of aromatic organic contaminants by biopolymers: Effects

of pH, copper (Ⅱ) complexation, and cellulose coating. Environ Sci Technol, 2007, 41: 185-191

[18] Wild E, Dent J, Thomas G O, Jones K C. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3695-3702

[19] Su Y H, Zhu Y G. Transport mechanisms for the uptake of organic compounds by rice (*Oryza sativa*) roots. Environ Pollut, 2007, 148: 94-100

[20] Dietz A C, Schnoor J L. Advances in phytoremediation. Environ Heal Persp, 2001, 109: 163-168

[21] Wild E, Dent J, Thomas G O, Jones K C. Real-time visualization and quantification of PAH photodegradation on and within plant leaves. Environ Sci Technol, 2005, 39: 268-273

[22] Wild E, Dent J, Thomas G O, Jones K C. Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: Further studies utilizing two-photon excitation microscopy. Environ Sci Technol, 2006, 40: 907-916

[23] Chen B L, Li Y G, Guo Y T, et al. Role of the extractable lipids and polymeric lipids in sorption of organic contaminants onto plant cuticles. Environ Sci Technol, 2008, 42: 1517-1523

[24] Chen B L, Schnoor J L. Role of suberin, suberan, and hemicellulose in phenanthrene sorption by root tissue fractions of switchgrass (*Panicum virgatum*) seedlings. Environ Sci Technol, 2009, 43: 4130-4136

[25] Chen B L, Li Y G. Sorption of 1-naphthol by plant cuticular fractions. J Environ Sci, 2007, 19: 1214-1220

[26] Li Y G, Chen, B L. Phenanthrene sorption by fruit cuticles and potato periderm with different compositional characteristics. J Agr Food Chem, 2009, 57: 637-644

[27] Wild E, Dent J, Barber J L, et al. A novel analytical approach for visualizing and tracking organic chemicals in plants. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4195-4199

[28] 王萍，朱亚先，张勇. 双光子激光共焦扫描显微技术在环境化学中的应用及展望. 分析化学，2008，10: 1447-1452

[29] Yaws C L. Chemical properties handbook. New York: McGraw-Hill Book Co, 1999

[30] Briggs G G, Bromilow R H, Ewans, A A. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of no-ionized chemicals by barley. Pestic Sci, 1982, 13: 495-504

[31] Briggs G G, Bromilow R H, Ewans A A, Williams M. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionized chemicals in barley shoots following uptake by the roots. Pestic Sci, 1983: 22, 271-274

[32] Mattina M J I, Lannucci-Berger W, Musante C, White J C. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. Environ Pollut, 2003, 124: 375-378

[33] Ryan J A, Bell R M, Davidson J M, O'connor G A. Plant uptake of nonionic organic chemicals from soils. Chemosphere, 1988, 17: 2299-2323

[34] Trapp S, Matthies M. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2333-2338

[35] Lindstrom F T, Boersma L, McFarlane C. Mathematical model of plant uptake and translocation of organic chemicals: Development of the model. J Environ Qual, 1991, 20: 129-136

[36] Fryer M E, Collins C D. Model intercomparation for the uptake of organic chemicals by plants. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1617-1624

[37] Collins C D, Finnegan E. Modeling the plant uptake of organic chemicals, including the soil-air-plant

pathway. Environ Sci Technol，2010，44：998-1003

[38] Trapp S，Eggen T. Simulation of the plant uptake of organophosphates and other emerging pollutants for greenhouse experiments and field conditions. Environ Sci Pollut Res，2013，20：4018-4029

[39] Ding C，Chang W J，Zeng H，Ni H G. Field and modeling study of PBDEs uptake by three tree species. Sci Total Environ，2014，472：923-928

[40] Yang Z Y，Zhu L Z. Performance of the partition-limited model on predicting ryegrass uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemosphere，2007，67：402-409

[41] Tremolada P，Burnett V，Calamari D，Jones K C. Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. Environ Sci Technol，1996，30：3570-3577

[42] Bacci E，Cerejeira M J，Gaggi C，et al. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves：The Azalea model. Chemosphere，1990，21：525-535

[43] Kipopoulou A M，Manoli E，Samara C. Bioconcentration of PAHs in vegetables grown in an industrial area. Environ Pollut，1999，106：369-380

[44] McLachlan M S. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. Environ Sci Technol，1999，33：1799-1804

[45] ElSayed E M，Prasher S O. Sorption/desorption behavior of oxytetracycline and sulfachloro-pyridazine in the soil water surfactant system. Environ Sci Pollut Res，2014，21：3339-3350

[46] Jing Q F，Yi Z L，Lin D H，et al. Enhanced sorption of naphthalene and p-nitrophenol by Nano-SiO_2 modified with a cationic surfactant. Water Res，2013，47：4006-4012

[47] Han D，Liu X T，Zhang，G X，et al. Effects of cationic surfactant on pentachlorophenol sorption by sediment，active carbon and biochar. Fresen Environ Bull，2013，22：1280-1286

[48] 朱利中，陈宝梁，陶澍. 溴化十四烷基吡啶增强固定土壤中的萘及其机理. 中国环境科学，2003，23：42-46

[49] Ko S O，Schlautman M A. Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experimental studies. Environ Sci Technol，1998，32：2767-2775

[50] Sun S，Inskeep W P. Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant. Environ Sci Technol，1995，29：903-913

[51] Boyd S A，Lee J F，Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature，1988，333：345-347

[52] Lu L，Zhu L Z. Effect of soil components on the surfactant-enhanced soil sorption of PAHs. J Soil Sediment，2012，12：161-168

[53] Lu L，Zhu L Z. Effect of a cationic surfactant on the volatilization of PAHs from soil. Environ Sci Pollut Res，2012，19：1515-1523

[54] Jin H W，Zhou W J，Zhu L Z. Utilizing surfactants to control the sorption，desorption，and biodegradation of phenanthrene in soil-water system. J Environ Sci-China，2013，25：1355-1361

[55] Lu L，Zhu L Z. Reducing plant uptake of PAHs by cationic surfactant-enhanced soil retention. Environ Pollut，2009，157：1794-1799

[56] Chen B L，Yuan M X. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. J Soil Sediment，2011，11：62-71

第 5 章　有机污染场地/土壤修复技术

土壤是人类赖以生存的最重要的自然资源之一，也是一切生物赖以生存、生长的重要基础。由于大气干湿沉降、污水灌溉、农药及化肥施用以及固体废弃物堆放等，导致我国及全球许多地方土壤污染日趋严重。目前，我国约有 1/5 耕地受到不同程度的污染，主要污染物包括重金属和多环芳烃（PAHs）、有机氯农药（OCPs）、多氯联苯（PCBs）等。土壤污染已从局部蔓延到区域，从城市延伸到郊区、乡村，从单一污染扩展到复合污染。土壤污染轻则影响其生态环境质量和农产品安全，严重时影响土壤本身的生产功能，土壤污染物可通过径流、下渗等迁移过程引起地表水和地下水污染。例如，我国 PAHs 浓度已从μg/kg 上升到 mg/kg 量级，检出率从不到 20%上升到 80%以上，主要农产品 PAHs 超标率达 20%左右，对人群健康的影响已经或正在显露出来。此外，我国城市化进程中，大量污染企业外迁，留下数十万个高风险工业污染场地亟须修复，否则会影响土地资源的持续利用。因此，污染场地/土壤修复已成为国内外土壤和环境科学界共同关注的热点问题之一。与重金属污染相比，土壤有机污染更普遍、更复杂，特别是农药化工等工业污染场地/土壤，有机污染物种类繁多、浓度高、毒性大，应用现有技术难以实现高效修复，亟须探明有机污染场地/土壤修复技术原理，开发绿色、经济、高效的污染场地/土壤修复的实用技术，以保障土壤生态环境的安全。

5.1　有机污染场地/土壤修复技术概述

有机污染土壤修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复、化学与生物相结合的修复等[1]，均基于有机污染物的多介质界面行为及生物有效性的调控。其中物理和化学修复技术主要基于有机污染物固-液/气界面行为的调控，适用于有机污染场地/土壤的修复；生物、化学与生物相结合的修复技术主要基于有机污染物固-液-生物界面行为及生物有效性的调控，适用于有机污染农田土壤的修复。

物理修复包括气相抽提、热脱附技术、焚烧、填埋等，主要用于高浓度、高风险工业污染场地的修复；其中气相抽提可分为原位气相抽提、异位气相抽提，适用于挥发性有机物污染场地/土壤的修复。热脱附技术可分为原位热脱附技术、异位热脱附技术，适用于挥发性、半挥发性有机物污染场地/土壤的修复。

化学修复是利用加入到土壤中的化学物质与污染物发生氧化还原等化学反应，将污染物从土壤中分离、降解或转化成低毒的化学形态。化学修复技术包括化

学淋洗、溶剂浸提、氧化还原、化学固定等；其中化学淋洗技术又可分为原位化学淋洗和异位化学淋洗，该技术通常是在污染土壤中加入表面活性剂、腐殖酸、环糊精或有机溶剂等增效试剂，提高土壤中吸附态有机污染物的溶解度、增强其流动性，实现将有机污染物迁移出土壤的目的；其中表面活性剂增效修复(surfactant enhanced remediation, SER)是最具应用潜力的修复技术之一[2]。

生物修复主要是利用土壤中的微生物降解/植物吸收积累有机污染物，实现有机污染土壤修复的目的。生物修复主要包括微生物修复、植物修复及植物-微生物联合修复。微生物修复可分为原位处理(*in situ*)、就地处理(on site)、生物反应器法(bioreaction)。由于土壤土著微生物降解PAHs等有机污染物的效率较低，微生物修复通常需要引入经筛选、驯化的专性微生物或基因工程菌来降解土壤中持久性有机污染物。与化学修复相比，微生物修复成本低、效果好、无二次污染，但这些引入的外来菌一般只能降解特定的有机污染物，且易受到土著微生物的竞争，只有大量接种才能形成优势菌种，这样易对土壤微生态环境产生不利的影响。因此，大量引入专性微生物或基因工程菌有较大的生态风险。

植物修复污染土壤是当前国内外土壤和环境领域研究的热点之一[3-6]，研究重点主要集中在筛选或培育超积累植物，以提高重金属污染土壤修复的效率。有机污染土壤植物修复主要利用植物根际分泌物增强微生物的活性[7]，从而促进有机污染物的降解，植物吸收积累有机污染物的贡献相对较小。人们研究了植物种类、污染物性质、土壤类型等对植物修复效率的影响及机理[6,8-11]，并试图用动力学模型或平衡模型等来评价植物从土壤和水中吸收有机污染物的效率[12,13]。2001年Chiou等[14]提出了限制-分配模型(partition-limited model)，为定量描述植物修复吸收积累有机污染物的效率及对土壤修复的贡献提供了理论基础。

近十几年，人们用植物-微生物联合修复有机污染土壤，取得了较好的效果。然而，无论是植物修复、微生物修复，还是植物-微生物联合修复，由于土壤-植物-微生物系统多介质、多界面的复杂性，特别是土壤对有机污染物的吸附作用，导致有机污染物的生物可利用性相对较低，普遍存在微生物降解有机污染物的效率较低、速度较慢，尤其是植物吸收积累效率很低，对有机污染土壤修复的贡献率非常小等问题[15]。此外，植物能代谢吸收积累有机污染物，导致难以准确计算对有机污染土壤植物修复的贡献率。因此，土壤中PAHs等持久性有机污染物的生物可利用性低是微生物修复、植物修复、植物-微生物联合修复效率的限制因素。亟须构建化学强化生物修复有机污染土壤的新技术，以解决有机污染土壤修复中的关键技术问题。

化学强化生物修复有机污染土壤技术中最具应用潜力的是表面活性剂增效生物修复(surfactant-enhanced bioremediation, SEBR)[16]。它是利用表面活性剂或生物表面活性剂的增溶作用，将吸附在土壤上的有机污染物解吸出来，并增溶到土壤溶液中，改善有机污染物的微生物可利用性，由此提高有机污染土壤的修复效

率。最近发展的表面活性剂强化植物-微生物联合修复技术，同样是利用表面活性剂增溶-洗脱吸附在土壤上的有机污染物，通过增强土壤微生物细胞的表面吸附、跨膜转运及胞内降解，显著增强微生物的降解，同时促进植物的吸收、转运和降解，进而提高植物-微生物联合修复有机污染土壤的效率[17]。因此，增溶-洗脱是表面活性剂强化生物修复有机污染土壤的重要前提。研究发现土壤中加入少量表面活性剂，能增强土壤吸附固定有机污染物，阻控其土壤-植物系统间的迁移积累；若加入较多量的表面活性剂则可增溶-洗脱土壤有机污染物[18]，并显著提高微生物降解、改善植物吸收积累有机污染物。过去30年，在表面活性剂增效修复有机污染土壤的研究及工程实践中，人们普遍使用单一表面活性剂，其中阴离子表面活性剂易在土壤上产生沉淀损失，非离子表面活性剂易产生吸附损失，从而降低其增溶-洗脱土壤有机污染物的效率[19]，一定程度上增加了该技术的生态风险和修复成本，使其难以在我国推广应用。因此，选择合适的表面活性剂体系，提高其增溶-洗脱土壤有机污染物的效率，降低修复成本和生态风险是表面活性剂增效修复技术亟需的关键技术问题。

改善生物可利用性是表面活性剂增效生物修复有机污染土壤的关键。国内外学者在表面活性剂增强微生物降解有机污染物等方面做了大量研究工作[20-21]，取得了一些成果，但研究工作主要集中在溶液体系中表面活性剂对有机污染物降解作用的影响和机理；表面活性剂增强土壤微生物降解有机污染物的研究也取得了一些进展，但基本停留在实验室阶段。亟须探明表面活性剂强化修复有机污染土壤的分子机制，进一步提高修复效率。此外，若表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的速度高于微生物降解/植物吸收积累的速度，则易造成地下水的二次污染。因此，表面活性剂强化生物修复有机污染土壤过程中，如何有效调控有机污染物的固-液-生物界面行为及生物有效性，做到适度增溶-洗脱，同时强化微生物降解/植物吸收积累，发展绿色经济高效的有机污染土壤修复技术，是有机污染土壤修复中须解决的关键问题之一。

不同污染场地/土壤修复技术的评价参数比较见表5-1。本章将简要介绍气相抽提、热脱附等物理修复技术，重点介绍基于固-液界面行为/生物有效性调控的表面活性剂增效修复技术，如表面活性剂强化植物修复、微生物修复和植物-微生物联合修复技术。

表5-1　不同类型场地土壤修复技术参数比较[22]

修复技术	成熟性①	适合的目标污染物②	适合的土壤类型③	治理成本/(美元/t)	污染物去除率/%	修复时间
农业耕作	F	b～c	A～I	25～75	75～90	6月～2年
固定化/稳定化	F	c，e～f	A～I	>75	>90	6～12月

续表

修复技术	成熟性①	适合的目标污染物②	适合的土壤类型③	治理成本/(美元/t)	污染物去除率/%	修复时间
洗涤法	F	b～f	F～I	>75	>90	1～6月
热解吸	F	a～b,d～f	A～I	10～75	>90	1～12月
蒸汽抽提	F	a～b	F～I	50～75	75～90	6月～2年
化学淋洗法	F	a～f	F～I	<75	50～90	1～12月
植物修复	P	a～f	无关	10～50	<75	2年以上
生物堆场	F	a～d	C～I	<25	>75	1～12月
生物通风	F	b～d	D～I	10～75	>90	1～12月
生物泥浆	F	a～d	D～I	>50	>90	1～6月

①成熟性：F代表规模应用；P代表中试规模。

②污染物类型：a代表挥发性；b代表半挥发性；c代表重碳水化合物；d代表杀虫剂；e代表无机物；f代表重金属。

③污染类型：A代表细黏土；B代表中粒黏土；C代表淤质黏土；D代表黏质肥土；E代表淤质肥土；F代表淤泥；G代表砂质黏土；H代表砂质肥土；I代表砂土

5.2　有机污染场地/土壤的物理修复

有机物污染场地/土壤的物理修复技术包括气相抽提技术及热脱附技术等，主要用于挥发性、半挥发性有机污染场地/土壤的修复。

5.2.1　气相抽提技术

土壤气相抽提(soil vapor extraction，SVE)技术，包括蒸汽抽提技术和空气抽提技术，1984年由美国Terravac公司研发成功。该技术通过降低土壤孔隙的蒸气压，将土壤中有机污染物转化为蒸气形式而加以去除；是去除不饱和土壤中挥发性有机化合物(VOCs)的实用技术，特别适用于汽油、苯系物和四氯乙烯等有机污染场地/土壤的修复；具有操作方便、修复效率高、低成本、可采用标准设备、易与其他技术联用、不破坏土壤结构等优点，是经济有效的VOCs污染土壤修复方法，已广泛用于石油类污染场地/土壤修复工程。

土壤气相抽提包括原位和异位气相抽提技术，在实际污染土壤及地下水修复过程中，通常将蒸汽或清洁空气引入土壤内产生驱动力，利用土壤固相、液相和气相之间的浓度梯度，在气压降低的情况下，将其转化为气态污染物，排向土体外，再进行尾气收集和处理。常规的原位气相抽提系统包括抽提井、真空泵、气-水分离器、气体收集装置、尾气处理设备等，修复工程示意图见图5-1。一般利用真空泵

产生负压，驱使空气流过污染的土壤孔隙而解吸并夹带有机组分流向抽取井，最终在地上收集并处理尾气。为增加压力梯度和空气流速，往往在污染场地土壤中安装若干空气注射井。

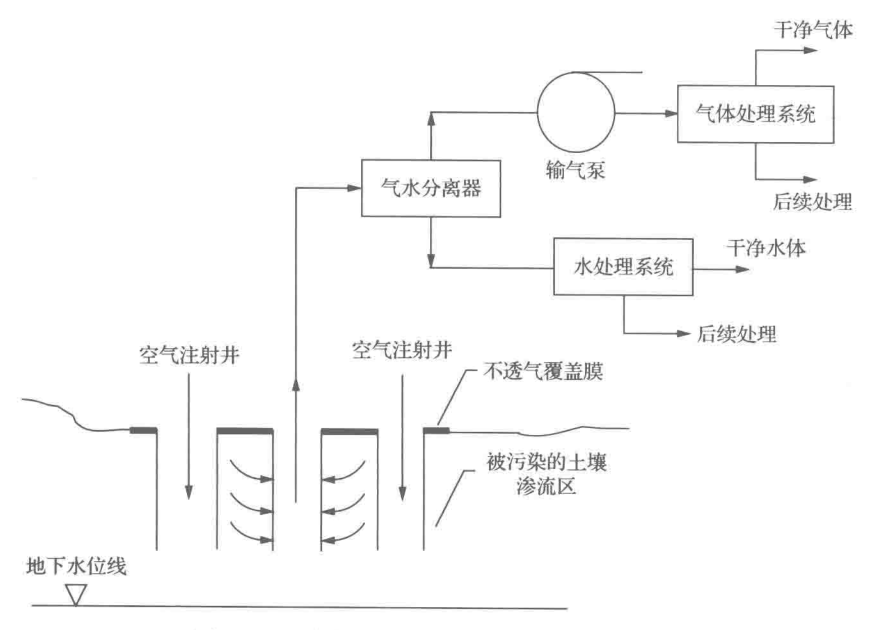


图 5-1　土壤常规 SVE 修复技术工程示意图[23]

气相抽提修复有机污染场地/土壤，VOCs 去除率可达 60%～99.9%，修复效率与土壤的物理化学性质(粒径、含水率、渗透性等)、有机污染物的性质(蒸气压、溶解度等)及通风量等有密切关系[24]。20 世纪 90 年代以来，土壤气相抽提技术发展较快，一方面通过建立数学模型[25]，描述土壤多介质体系中 VOCs 传质的微观机理，以调控气相流动的相关参数，指导修复实践；另一方面，由于气相抽提修复技术的适用性、土壤导气性、湿度、有机污染物挥发性等因素的影响，以及修复地下水位附近毛细饱和区域的困难性，人们不断改进或拓展气相抽提技术，与原位空气喷射(AS)、双相抽提(DPE)、热强化(TE)、生物强化等原位修复技术结合或互补，发展了气相抽提强化修复技术，进一步拓展了该技术的应用范围，使其在挥发及半挥发性有机物污染土壤及地下水修复中具有很好的应用前景[26]。

(1) 原位空气喷射技术(*in-situ* air sparging, AS)，又称地下水曝气技术。该方法通过设置空气注入井，将新鲜的压缩空气注入受污染的饱和土壤(地下水位线以下区域)中，空气上升后对地下水及水分饱和层土壤中有机组分产生挥发、解吸作用，之后空气流将携带这些有机组分继续上升至不饱和层土壤，再利用常规的气相抽提系统去除有机污染物。同时，空气注射可强化不饱和区土壤的生物降解作用。

(2) 双相抽提(dual-phase extraction, DPE)：该方法通过抽出土壤气相和地

下水两介质中的污染物实施对污染场所的修复处理，是气相抽提和地下水抽出-处理技术的结合。一般在饱和区和不饱和区都有修复井井屏的情况下使用，如图 5-2 所示。由于土壤地下水系统中逐渐增加的压力梯度增加了液体的流动速率，抽提的真空不仅抽出了土壤气相，净化了土壤气相，而且促进了地下水的修复。DPE 可处理饱和区及渗流区的污染物，也可处理残留态、挥发态、自由态和溶解态的污染物。与传统的抽出-处理技术相比，DPE 提高了地下水的修复速率。

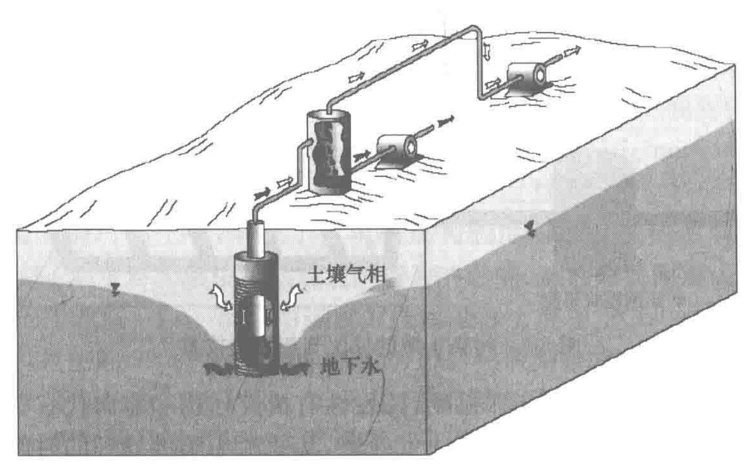


图 5-2　双相抽提系统示意图[27]

(3) 热强化(thermal enhancement, TE)：即土壤原位加热，包括电磁波加热、微波加热、热空气注入、蒸汽注射等，明显减少修复时间，以去除常规气相抽提技术不能清除的低挥发性有机物或半挥发性有机物。如电磁波加热(radio frequency heating, RFH)-气相抽提技术是利用高频电压产生的电磁波对污染场地/土壤加热，加速土壤中有机污染物的挥发和解吸，同时提高流体的流速进而提升气相抽提技术修复有机污染土壤的效率。研究表明，利用 RFH-SVE 强化技术加热可使土壤温度升高到 300 ℃以上，因此，可修复绝大部分有机污染场地/土壤。应用 RFH-SVE 技术修复污染场地/土壤的过程中，随着土壤湿度逐渐降低，土壤介质的导热能力下降，加热效率将逐渐降低，因此，需要输入水分以保持土壤的湿度。

(4)土壤生物通风(SBV)技术：是利用土壤中的微生物对不饱和区中的有机污染物进行生物降解的一种原位修复技术。可采用向不饱和区注入空气、添加营养物和接种特异工程菌等措施，提高生物通风过程中微生物的降解速率。在实际工程运行过程中，通过调节抽气、注气流速，实现 SVE 和 SBV 修复技术的交替运行，完成挥发性有机物和可降解有机物复合污染场地/土壤的修复[26]。

异位气相抽提技术，将有狭缝的管道网络埋在堆积的污染土壤中，通过真空向土壤中引入气流，使挥发性和半挥发性有机污染物随空气流挥发脱离土壤(图 5-3)，

经尾气处理系统处理后排放。该技术具有以下优点:第一,挖掘过程可增加土壤中气流通道;第二,浅层地下水位不会影响处理过程;第三,可收集并处理挥发出来的有机污染物;第四,容易监测修复过程及效果。

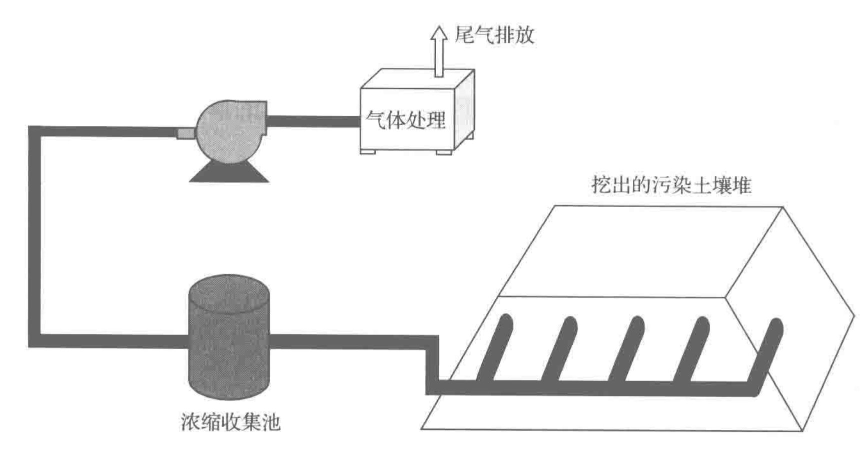


图 5-3　污染土壤的异位气相抽提技术

异位气相抽提技术可用于苯系物、挥发性有机卤代物和非卤代有机物污染土壤的修复。该技术对污染土壤进行序批处理,其速度与单批处理的时间和处理量有关。通常每批污染土壤的处理需要 4～6 个月,处理量与所用的设备有关。该技术的修复效率与土壤性质、有机污染物种类等有关,如腐殖质含量过高会抑制挥发过程,降低修复效率,在污染土壤中加入适量表面活性剂则可提高修复效率。

异位气相抽提技术主要设备包括抽风机、颗粒过滤罐、气-水分离罐、尾气处理设备(焚烧炉或活性炭过滤柱)、废水处理设备以及加热装置等。在实施修复工程时应结合室内模拟数据、中试数据以及运行成本、时间、修复目标等方面,选择适当的注气/抽气井数目和位置、抽气速率、抽气方式、运行时间等关键参数,以实现经济、高效去除挥发性和半挥发性有机污染物的目的。此外,当尾气浓度较高时,可采用焚烧处理的方法;当浓度较低时,可采用活性炭过滤处理。焚烧产生的热量可注入污染区域,实现热空气注射-气相抽提强化处理,进一步提高修复效率。该技术在我国工业污染场地土壤修复中已发挥了重要作用。

5.2.2　热脱附修复技术

热脱附修复技术是指在真空条件下或通入载气时,通过直接或间接热交换,将土壤及其所含的有机污染物加热到足够的温度(通常加热到 150～540 ℃),使有机污染物从污染土壤上得以挥发或分离,进入气体处理系统的过程。空气、燃气或惰性气体常被用作分离有机污染物的传递介质。热脱附是物理分离过程,作为非燃烧技术,具有污染物处理范围较宽、设备可移动、修复后土壤可再利用等特点;常用

于苯系物及石油烃类污染土壤的修复;而对含氯有机污染物,采用非氧化燃烧处理的方式修复污染土壤,可避免二噁英的生成。因此,热脱附修复技术可用于POPs污染土壤的修复,特别适合挥发/半挥发性有机化合物(VOCs、SVOCs),如苯系物、多环芳烃(PAHs)、有机氯农药及高沸点氯代有机物(PCBs、PCDDs、PCDFs)污染土壤的修复。

热脱附修复技术始于20世纪80年代末。1989年,Shell公司在休斯敦的Westhollow中心实验室首先开展了有机氯农药污染土壤热脱附研究。结果表明,处理温度最高为250 ℃,土壤中污染物的浓度从几百到几千ppm(μg/g)下降到50 ppb(μg/g)以下。1992年,Weston公司开展土壤中杀虫剂的热脱附实验,土壤床温为200～400 ℃,停留时间为5～20 min,气体流速为1～3 L/min。结果表明,当温度升到350 ℃左右时,土壤中杀虫剂含量可降到检测限以下。Piña等[28]用热脱附技术处理汽油污染土壤,研究了土壤组成和温度对去除率的影响。Merino等[29]重点研究了温度对土壤中十六烷脱附行为的影响,通过热脱附可去除污染土壤中99.9%的十六烷。Lee等[30]用热脱附技术处理土壤中PCDD/Fs,当炉温为750 ℃以上时,可去除99.99%以上的PCDD/Fs。热脱附技术既可去除石油等高挥发性有机物,还可有效去除PCBs、二噁英、有机氯农药等低挥发性/难降解有机污染物。因此,热脱附技术可同时去除污染土壤中不同沸点的有机污染物,一般情况下有机污染物的脱附率可达90%以上。系统温度、停留时间、土壤含水率、土壤粒径、土壤渗透性等可影响热脱附的效率,其中系统温度和停留时间是影响热脱附效率的主要因素。

传统的污染土壤热脱附方式为滚筒式热脱附,新兴热脱附技术包括流化床式热脱附、微波热脱附和远红外热脱附。热脱附技术可分为低温和高温热脱附技术:土壤加热温度150～315 ℃为低温热脱附技术;温度达到315～540 ℃则为高温热脱附技术。通常情况下高温修复技术费用较高。

(1) 滚筒式热脱附技术,可高效去除土壤中挥发性和半挥发性有机污染物。温度、停留时间、有机污染物挥发性、载流气体流速是影响修复效果的主要因素,温度越高、停留时间越长,则有机污染物的去除效率越高[31]。如加热时间20 min,温度分别为100 ℃、150 ℃、200 ℃和250 ℃时,1-十二烷、1-十六烷、萘、蒽的去除效率达到98%。

(2) 流化床式热脱附技术,其具有以下优点:①污染土壤在悬浮状态下与流体接触,有利于非均相反应;②土壤颗粒在流化床内混合充分,在全床内温度和浓度均匀一致,床层与内浸换热表面间的传热系数很高,全床热容量大,热稳定性高;③气体与土壤颗粒之间传热、传质速率较其他接触方式好;④操作弹性高,单位设备生产能力大,设备结构简单、造价低,符合工程化需要。Lee等[32]采用流化床热脱附技术修复石油污染土壤,采用间歇式进料,温度300 ℃,时间30 min,热脱附

效率达到 99% 以上。

(3) 微波热脱附技术，不同于一般的常规加热方式，微波辐射能穿透土壤、加热水和有机污染物使其变成蒸气从土壤中排出。该技术适用于去除挥发和半挥发性有机污染物，对极性有机污染物较为有效；不仅使处理时间大为减少，还能促进一些化学反应[33]。如密封系统内利用微波迅速升至高温，可将土壤中多氯联苯等氯代有机芳烃分解。在土壤中加入 Cu_2O 或 Al 粉末，并加入浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液后，微波热解六氯苯、五氯苯酚、2,2,5,5-四氯联苯和 2,2,4,4,5,5-六氯联苯的速率更快[34]。目前微波热脱附技术仍处于实验室研究阶段。

(4) 真空强化远红外热脱附技术，远红外加热是从土壤颗粒内部向外加热，直接结果是颗粒内部的有机污染物容易脱附，整体热脱附效率较高，同时耗能较低。如在密闭空间内抽真空，可降低密闭空间体系中土壤有机污染物的沸点，在较低的温度下，就可实现有机污染物的脱附。利用该技术处理有机污染土壤，脱附效率达 99.99%以上[35]，但对沸点高、挥发性低的有机污染土壤远红外热脱附修复研究较少。利用真空强化远红外热脱附系统，可较好脱附土壤中八溴二苯醚和六六六等半挥发性有机污染物。

土壤热脱附技术系统主要包括热脱附和尾气处理单元。首先，污染物被解吸下来，即在相对高的温度下使污染物与土壤相分离；其次，被解吸的污染物被浓缩成浓度较高的液体，进行原位或异位处理。其中热脱附可采用火焰辐射或燃气对流直接加热，也可采用间接加热方式，如通过钢板等物理阻隔，将热源与被加热的污染物分开。处理方式包括连续给料和批量给料。无论采用哪种方式，尾气必须在排放前先行处理。

土壤热脱附技术系统发展经历了 3 个阶段。其中，第一代直接接触热脱附系统包括旋转干燥机、纤维过滤设备和喷射引擎再燃装置等，工艺流程如图 5-4 所示，加热温度大致为 150～200 ℃。该系统设备价格便宜，容易操作，适用于低沸点(260～315 ℃)非氯代有机物污染土壤的修复处理。

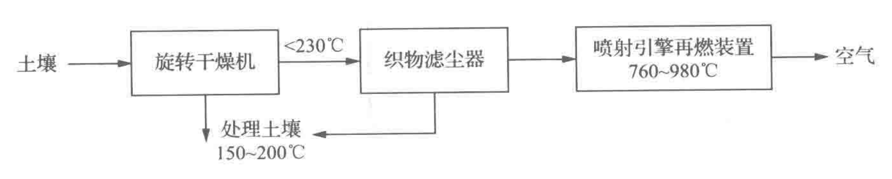


图 5-4　第一代直接接触热脱附系统流程示意图[27]

第二代直接接触热脱附系统包括旋转干燥机、喷射引擎再燃装置、气流冷却设备和纤维过滤设备等，工艺流程如图 5-5 所示，可以处理高沸点(＞ 315 ℃)的非氯代有机污染物。通常该热脱附系统能加热到 260～540 ℃，可用于重油等有机污染土壤的修复。但系统还难以避免氯代化合物燃烧所放出的盐酸类物质的影响，因

此未能在氯代有机物污染土壤修复处理中得到推广应用。

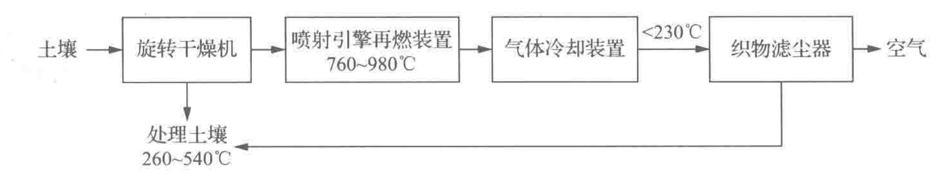


图 5-5　第二代直接接触热脱附系统流程示意图[27]

第三代直接接触热脱附系统可处理高沸点氯代有机污染物。旋转干燥机内的物料通常被加热到 260～650 ℃进行脱附，尾气在 760～980 ℃下处理，经冷却后通过过滤装置，可有效处理重油和氯代化合物污染的土壤。该热脱附处理技术工艺流程见图 5-6。

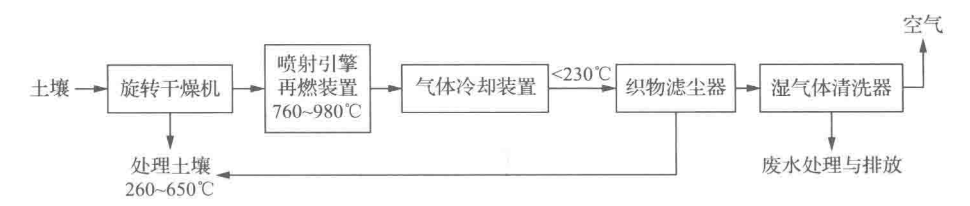


图 5-6　第三代直接接触热脱附系统流程示意图[27]

常见的间接接触热脱附处理系统如图 5-7 所示，其中的热脱附方式可采用双板旋转干燥机，即在两个面的旋转空间中放置几个燃烧装置，加热内部空间污染的土壤。在该热脱附系统中，内板的旋转将物料打碎成小块，可以提高热量传递。最后采用浓缩和油/水分离等方法处理尾气中的污染物。

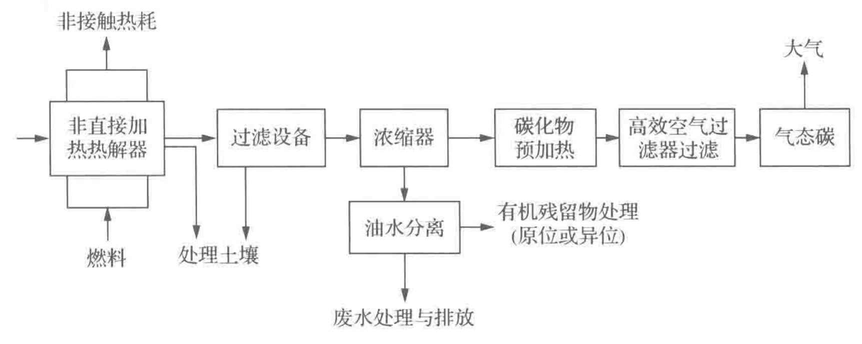


图 5-7　间接接触旋转干燥热脱附系统流程示意图[27]

另一种间接接触热脱附系统为热螺旋方式，油等热传递流体在不同热处理室的小炉子中（以天然气或丙烷作为燃料）分别加热，然后热油被泵到遮蔽槽，水平上升到内部有一对中空螺旋锥的热处理室中，热油沿着螺旋锥的内部流动，同时流到槽的外部。含有污染物的土壤被送入第一段槽内部的末端，随着螺旋的扭动，将其

运送到外端的末段，进入位于前一处理单元下部的第二段槽内。热油在第一段槽内与污染土壤的运动方向相反，在第二段相同。借助气流的清除作用，尾气离开槽，并浓缩成液体，进一步处理或热氧化。该热脱附技术工艺流程如图 5-8 所示。

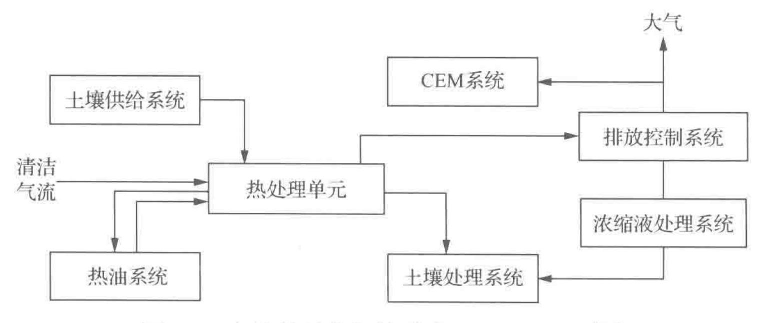


图 5-8　间接接触热螺旋脱附系统流程简图[27]

热空气浸提(HAVE)热脱附系统是将热、堆积和气体浸提技术结合起来，以去除和降解污染土壤中的烃类污染物，该技术能有效修复汽油、石油、重油、PAHs 污染土壤。

5.3　表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤

表面活性剂增效修复(surfactant-enhanced remediation，SER)技术是最具应用潜力的有机污染场地/土壤修复技术之一[2]。早在 1984 年美国环境保护署(EPA)确定将 SER 作为有机污染场地/土壤的治理技术[36]。该技术利用表面活性剂的增溶作用，调控有机污染物的土壤固-液界面行为，将吸附在土壤固相上的有机污染物增溶-洗脱到液相，再经物理化学或生物处理，实现有机污染土壤修复的目的。SER 与生物修复技术联用，逐渐形成了表面活性剂强化微生物修复技术、植物修复技术、植物-微生物联合修复技术。其中增溶-洗脱是一系列表面活性剂增效修复技术的前提和关键。

表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率与其结构性质(如表面张力、亲水/亲油平衡值、临界胶束浓度等)、土壤组成以及有机污染物性质等密切相关。20 世纪 80 年代以来，人们主要研究表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率及其影响因素，缺少定量预测评价表面活性剂增溶-洗脱效率方面的相关研究，难以指导表面活性剂增效修复有机污染土壤的实践。同时，在以往的 SER 修复实践中，常用单一阴离子或非离子表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤；因阴离子表面活性剂易在土壤中产生沉淀损失，非离子表面活性剂会在土壤上产生吸附损失，不仅降低表面活性剂增溶-洗脱有机污染物的效率，还可能对土壤环境造成一定的生态风险。另一方面，在实施 SER 技术修复有机污染场地土壤的过程中，如用低

浓度表面活性剂，尚不能增溶-洗脱土壤有机污染物，反而会增强吸附固定土壤有机污染物。因此，利用表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物存在临界洗脱浓度(CWC)，选择合适的表面活性剂体系及浓度组成，提高增溶-洗脱效率，同时降低修复成本和生态风险是表面活性剂增效修复技术工程应用中需要解决的关键问题。

为此，我们深入系统研究表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的微观机制、影响因素及预测模型。提出了表面活性剂增效修复有机污染土壤的临界洗脱浓度(CWC)及预测模型，即表面活性剂浓度大于 CWC 时，可增溶-洗脱土壤有机污染物，否则会产生增强吸附固定作用；CWC 与土壤组成(特别是有机质含量)、有机污染物及表面活性剂性质等密切相关。发现阴-非离子混合表面活性剂对 PAHs 等有协同增溶作用[37-38]，其作用的大小与表面活性剂的结构、浓度、组成及有机污染物本身的性质有关。阴-非离子混合表面活性剂能阻止表面活性剂形成类胶束、促进阴离子表面活性剂沉淀产物的再溶解，可显著降低土壤中非离子表面活性剂的吸附和阴离子表面活性剂的沉淀损失[19]，显著提高增溶-洗脱土壤有机污染物的效率；实际应用中，混合表面活性剂适用的温度、盐度、硬度等环境条件更宽[38]。在此基础上建立了混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤的新技术，攻克了国际上常用的 SER 技术洗脱效率低、修复成本高等应用瓶颈，该技术在农药、化工、石油等高风险有机污染场地/土壤修复中有很好的应用前景。

5.3.1　表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物及影响因素

表面活性剂增效修复，主要通过表面活性剂的增溶作用，降低有机污染物在土壤固-液界面的分配，从而实现解吸/洗脱土壤有机污染物的目的。在土-水体系中，表面活性剂在水中形成胶束，通过增溶作用增大水中有机污染物的浓度，从而降低有机污染物的分配系数；同时，表面活性剂也能被土壤固相吸附，而吸附态表面活性剂对有机污染物有很强的吸附能力，从而提高有机污染物的分配系数。两者共同作用决定了有机污染物的固-液界面分配行为及表面活性剂增溶-洗脱有机污染物的效率。因此，利用表面活性剂调控有机污染物在土壤固-液界面的分配行为，探明土壤组成、表面活性剂及有机污染物性质等对增溶-洗脱效率的影响，建立相应的预测模型，为建立绿色经济高效的表面活性剂增效修复技术提供理论依据。

1. 表面活性剂对有机污染物土-水界面分配行为的影响

土壤中有机污染物主要通过分配作用被土壤有机质所吸附。在表面活性剂存在下，有机污染物在土-水界面的分配行为受到土壤有机质、表面活性剂胶束以及吸附态表面活性剂等多方面的影响，其表观分配系数 K_d^* 为

$$K_d^* = \frac{K_d + K_s Q_s}{1 + C_{mic} K_{mc}} \tag{5-1}$$

式中，Q_s是土壤上吸附态表面活性剂的量，K_s是有机污染物在吸附态表面活性剂-水间的分配系数，C_{mic}是溶液中胶束形式存在的表面活性剂的浓度，K_{mc}是溶质在胶束-水间的分配系数。表面活性剂对有机污染物在土-水界面分配行为的影响可用 K_d^*/K_d值来表示。当 K_d^*/K_d值>1，加入的表面活性剂可增强土壤对有机污染物的吸附；K_d^*/K_d<1，表面活性剂则增溶-洗脱土壤有机污染物。因此，表面活性剂可调控有机污染物的土-水界面行为。

根据有机污染物在土-水界面分配系数 K_d^* 值，可有效评价表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染的效率。表面活性剂对土壤有机污染物的解吸率（R_d^*）可用式（5-2）计算[39]：

$$R_d^* = W/(K_d^* + W) \times 100\% \tag{5-2}$$

式中，W 是水-土比（L/kg）。K_d^* 值越大，有机污染物的解吸率越小。

为评价表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率，引入相对效率系数（relative effective coefficient，REC）比较表面活性剂和水对有机污染物增溶-洗脱的相对效率[39]：

$$\text{REC} = R_d^*/R_d = (K_d + W)/(K_d^* + W) \tag{5-3}$$

式中，R_d为水对土壤有机污染物的解吸率。REC 即为表面活性剂和水对有机污染物解吸率的比值。REC>1，表面活性剂促进土壤有机污染物的解吸；REC 值越大，表面活性剂增溶-洗脱效率越高；当 REC=1 时（或 $K_d^* = K_d$），相应的表面活性剂浓度则为临界洗脱浓度（CWC）。表面活性剂浓度大于相应的 CWC 值，则促进土壤有机污染物的解吸。

2. 表面活性剂对土壤有机污染物的增溶-洗脱作用及影响因素

表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率与其水溶解度（或 K_{ow}值）有关。下面以 PAHs 为有机污染物的代表，讨论表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率及其影响因素。表 5-2 和表 5-3 列出了部分表面活性剂和土壤样品的物理化学性质。

表 5-2　表面活性剂的物理化学性质

表面活性剂名称	结构式	分子量	CMC[a]/(mmol/L)
Triton X-100	$C_8H_{17}C_6H_4O(OCH_2CH_2)_{9.5}H$	628	0.29
Triton X-114	$C_8H_{17}C_6H_4O(OCH_2CH_2)_8H$	559	0.21
Triton X-305	$C_8H_{17}C_6H_4O(OCH_2CH_2)_{30}H$	1526	1.16
CTMAB	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$	284	0.92
SDS	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$	262	5.05
SDBS	$C_{12}H_{25}(C_6H_4)(SO_3^-Na^+)$	325.5	2.87

a. CMC 为临界胶束浓度

表 5-3　土壤样品的物理化学性质

土样	有机碳含量/%	砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%	比表面积/(m^2/g)
水稻土 1	0.91	11.34	66.21	22.45	12.96
水稻土 2	1.58	9.81	81.88	8.31	2.98
水稻土 3	1.02	8.74	53.85	37.41	24.31

1）表面活性剂的增溶作用

表面活性剂对有机污染物的增溶作用大小与表面活性剂单体、胶束的浓度和溶质在单体/水、胶束/水介质间的分配系数有关，水中有机污染物溶解度的增加倍数可用式(5-4)计算[40]：

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc} \tag{5-4}$$

式中，S_w^* 是表面活性剂浓度为 X 时，有机污染物的表观溶解度；S_w 水溶液中有机污染物的溶解度；X_{mn} 是表面活性剂单体的浓度；X_{mc} 是以胶束形式存在的表面活性剂浓度；K_{mn} 是有机污染物在表面活性剂单体和水之间的分配系数；K_{mc} 是有机污染物在表面活性剂胶束和水之间的分配系数。

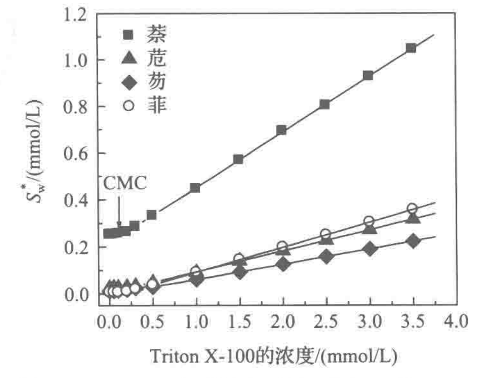


图 5-9　PAHs 表观溶解度与 Triton X-100 浓度的关系

Triton X-100 溶液对 PAHs 的增溶曲线如图 5-9 所示。PAHs 的表观溶解度随 Triton X-100 浓度增大而增大；当 Triton X-100 浓度大于 CMC 时，PAHs 的表观溶解度呈现线性增长。

根据有机污染物在表面活性剂溶液中表观溶解度与其水溶解度的比值(S_w^*/S_w)可判断表面活性剂的增溶能力。菲、芴、芘及萘的 S_w^*/S_w 值随 Triton X-100 浓度的变化趋势见图 5-10。在 Triton X-100 浓度大于 CMC 后，PAHs 的 S_w^*/S_w 值与表面活性剂浓度呈正相关。相同 Triton X-100 浓度下，PAHs 的 S_w^*/S_w 值大小为：菲＞芴＞芘＞萘，即 S_w^*/S_w 值随 PAHs 的 K_{ow} 增大而增大。例如，Triton X-100 浓度为 3.5 mmol/L 时，菲、芴、芘、萘的表观溶解度分别是水溶解度的 54 倍、18.9 倍、12.4 倍和 4.1 倍。因此，PAHs 的疏水性越强，表面活性剂对其的

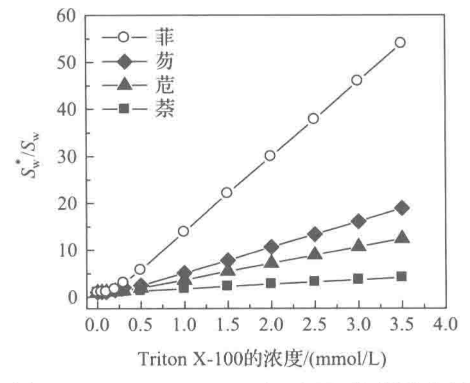


图 5-10　Triton X-100 对 PAHs 的增溶曲线

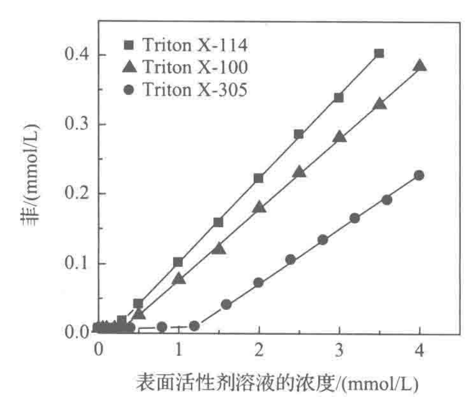


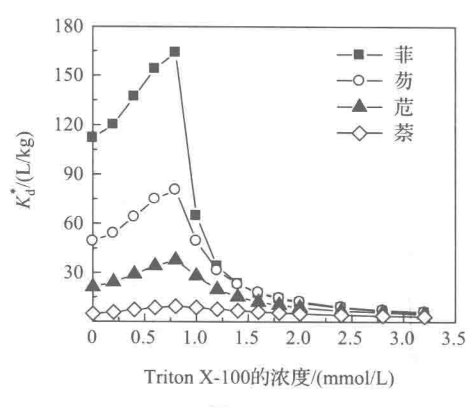
图 5-11　非离子表面活性剂对菲的增溶作用

增溶作用也越强。

表面活性剂性质对增溶有机污染物的性能有重要影响。Triton X-114、Triton X-100、Triton X-305 三种非离子表面活性剂对菲的增溶作用，如图 5-11 所示。表面活性剂浓度大于 CMC 时，菲的表观溶解度与表面活性剂浓度呈正相关；不同表面活性剂对菲的增溶能力大小为：Triton X-114 > Triton X-100 > Triton X-305。非离子表面活性剂亲水基链越长，其胶束的疏水性及对有机污染物的增溶能力越弱；反之，表面活性剂的烷基疏水基链越长，其胶束的疏水性越强，对有机污染物的增溶能力较强。

2）表面活性剂的增溶-洗脱作用

表面活性剂对土壤有机污染物的增溶作用，取决于土壤-水体系中表面活性剂对其增溶作用及吸附态表面活性剂对其吸附作用的相对强弱。部分 PAHs 在土壤（水稻土 2)-水间的分配系数 K_d 与 Triton X-100 浓度的关系见图 5-12，其中菲、芴、芘、萘的 K_d^* 值分别为 112 L/kg，49.2 L/kg，21.2 L/kg 和 4.83 L/kg，与 PAHs 的 K_{ow} 呈正相关。K_d^* 值越大，土壤对 PAHs 吸附作用越强，解吸则越困难。



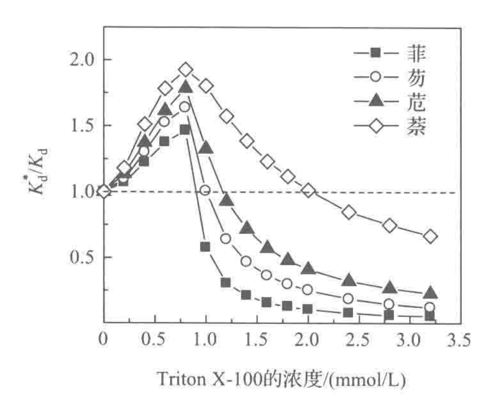


图 5-12　Triton X-100 对土壤吸附 PAHs 性能的影响

不同浓度 Triton X-100 对 PAHs 在土壤上分配系数的影响如图 5-12 所示。Triton X-100 浓度对 4 种 PAHs 分配系数的影响呈现相同的变化趋势，即随 Triton X-100 浓度增大，K_d^*/K_d 值逐渐增大；Triton X-100 平衡浓度达到 CMC 时，K_d^*/K_d 达到最大值，然后 K_d^*/K_d 值逐渐减小，在某一 Triton X-100 浓度后 K_d^*/K_d 值小于 1，则产生洗脱作用。

Triton X-100 增溶-洗脱土壤(水稻土2,f_{oc}为1.58%)中PAHs的相对效率系数见图5-13。Triton X-100 对水稻土2中菲、芴、苊、萘的临界洗脱浓度(CWC)分别为0.93 mmol/L、1.03 mmol/L、1.17 mmol/L、1.98 mmol/L,即有机污染物的水溶解度越大,增效修复时需加入较高浓度的表面活性剂。当表面活性剂浓度大于其CWC后,有机污染物的增溶-洗脱效率(或REC值)随Triton X-100浓度的增大而增大。对不同PAHs,REC值的增大程度不同。如随Triton X-100浓度的增大,萘的REC值增大相对较小,而菲却有较大的增长。Triton X-100浓度为4 mmol/L时,对土壤中菲、芴、苊、萘的解吸率分别是水的8.62倍、4.06倍、2.31倍和1.21倍。在4种PAHs中,水对萘的解吸率最大(K_d值最小);表面活性剂加入后萘的解吸率仍然最大(K_d^*值最小),但其解吸率的增加量最小。例如,4 mmol/L的Triton X-100存在下,萘的REC值为1.21,其解吸率增大0.21倍;而菲的解吸率增大了7.62倍。因此,表面活性剂对土壤有机污染物解吸的增强作用与有机污染物K_{ow}值呈正相关。

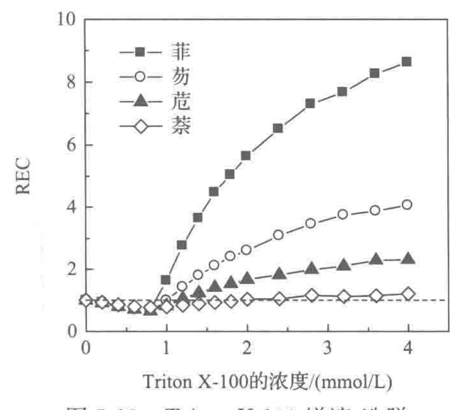


图5-13　Triton X-100增溶-洗脱PAHs的相对效率系数

不同浓度Triton X-100(2.0 mmol/L、3.0 mmol/L、4.0 mmol/L、6.0 mmol/L)对土壤中菲的洗脱效率见图5-14。结果表明,在Triton X-100溶液淋洗的初始阶段,Triton X-100几乎被土壤全部吸附,洗脱液中菲浓度与水中溶解度基本一致;当Triton X-100用量达到一定体积时,在土柱中的吸附接近饱和,洗脱液中Triton X-100的浓度急剧增大,菲的浓度急剧增大;当Triton X-100在土柱中的吸附达到饱和时,洗脱液中Triton X-100的浓度等于其初始浓度,此时对菲的增溶-洗脱能力最强,洗脱液中菲的浓度最大;随Triton X-100溶液用量进一步增大,洗脱液中Triton X-100浓度不再改变,菲在土-水体系中的分配系数基本保持恒定。由于Triton X-100溶液的淋洗作用,土壤中菲的含量逐渐降低。

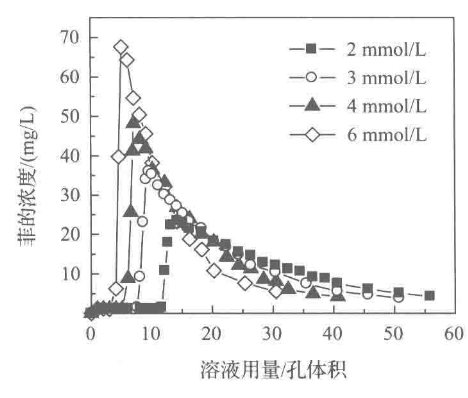


图5-14　洗脱液中菲浓度的变化趋势[41]

污染土壤中有机污染物的累积洗脱百分率(R_w)可用式(5-5)计算:

$$R_w = \frac{\sum (C_i^* V_i)}{m_s M_0} \times 100\% \tag{5-5}$$

式中，C_i^* 为洗脱液中有机污染物的浓度；M_0 为污染土壤中有机污染物的初始浓度(mg/kg)。根据图 5-14 中的数据及公式(5-5)，可计算 Triton X-100 溶液对污染土壤中菲的累积洗脱百分率，土壤中菲的残留浓度及变化趋势如图 5-15 所示。

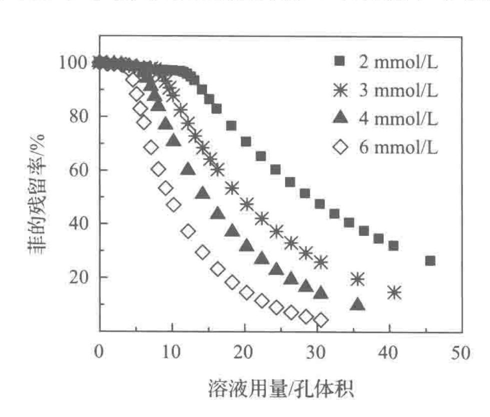


图 5-15　不同浓度 TritonX-100 对污染土壤中菲的洗脱效率[41]

与洗脱液中菲浓度变化不同的是，随 Triton X-100 溶液用量的增大，菲在土壤中残留浓度的变化趋势主要分为两个阶段：Triton X-100 达到饱和吸附之前，对土壤中的菲没有明显的洗脱效果；随 Triton X-100 浓度的逐渐增大，菲的洗脱效率急剧增大，土壤中菲的残留浓度明显降低。从图 5-15 可以看出，只有 Triton X-100 的用量大于一定的体积，才对污染土壤有明显的洗脱作用。如 Triton X-100 浓度为 2.0 mmol/L、3.0 mmol/L、4.0 mmol/L、6.0 mmol/L 时，只有溶液用量分别大于约 5 倍、7 倍、9 倍、12 倍孔体积时，才对菲有明显的洗脱作用。因此，只有当表面活性剂在土壤中的吸附达到饱和时，才能增溶-洗脱土壤中有机污染物。

3) 影响表面活性剂增溶-洗脱作用的主要因素

土壤组成性质(特别是土壤有机质、黏土含量)、表面活性剂和有机污染物的性质等可影响表面活性剂增溶-洗脱有机污染物的效率。

(1) 土壤组成性质的影响

土壤有机碳及黏土含量对表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物有重要影响。其中土壤有机质含量对表面活性剂增效修复有机污染土壤有很大的影响，从图 5-16 可以看出，对有机质含量低的土壤，加入表面活性剂可增强土壤吸附固定有机污染物(K_d^*/K_d值>1)；对有机质含量较高的土壤，表面活性剂则可增溶-洗脱土壤有机污染物(K_d^*/K_d值<1)。

土壤黏土含量对表面活性剂增效修复效果也有较大影响。Triton X-100 对菲在不同土壤-水界面间分配系数的影响如图 5-17 所示。对不同土壤，随 Triton X-100 浓度增大，K_d^*/K_d值逐渐增大到最大值，然后又逐渐降低。在相同 Triton X-100 浓度下，菲的 K_d^*/K_d值随土壤黏土含量的增加而增大。低浓度的 Triton X-100 可提高菲在高黏土土壤中的分配；高浓度的 Triton X-100 则可降低菲在低黏土中的分配。

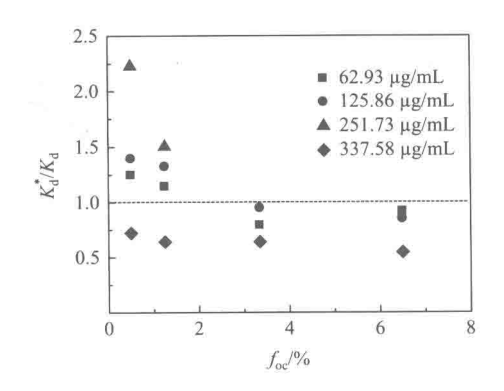


图 5-16　菲的 K_d^*/K_d 值与土壤有机碳含量之间的关系

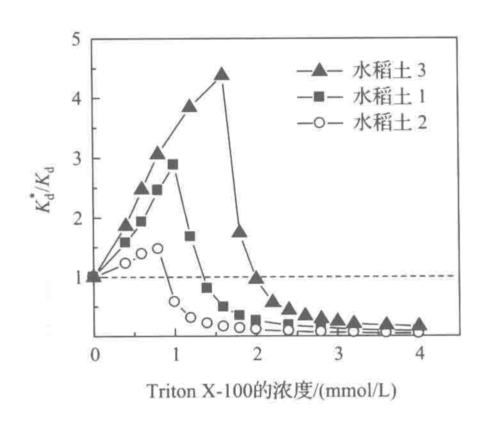


图 5-17　Triton X-100 对菲在土壤上分配的影响

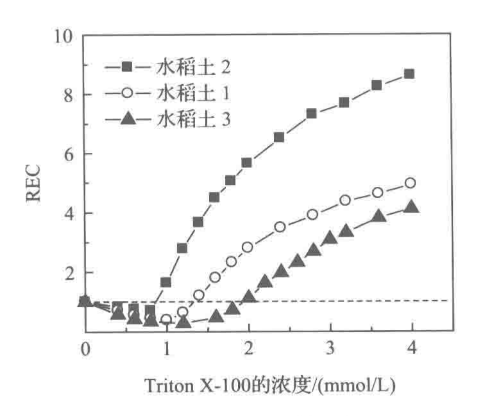


图 5-18　Triton X-100 增效洗脱不同土壤中菲的相对效率系数

土壤对有机污染物的吸附系数 K_d 与土壤有机碳含量呈正相关。K_d 值越小，水对有机污染物的解吸越容易。因此，水对土壤有机污染物的解吸率随土壤有机碳含量的增大而减小。不同土壤对表面活性剂的吸附能力不同，导致有机污染物解吸率的不同。Triton X-100 增溶-洗脱不同土壤中菲的相对效率系数 REC 如图 5-18 所示。Triton X-100 浓度＞ CMC 时，REC 值随表面活性剂浓度增大逐渐增大。

Triton X-100 增溶-洗脱菲的 CWC 值，随土壤黏土含量增大而增大，即土壤黏土含量越大，要达到增强洗脱所需的表面活性剂浓度越大。当 Triton X-100 浓度＞CWC 时，将增效洗脱土壤中的菲。相同浓度下，Triton X-100 增效洗脱不同土壤中菲的效率不同。例如，在 Triton X-100 浓度为 4 mmol/L 时，增溶-洗脱水稻土 1、水稻土 2 和水稻土 3 中菲的相对效率 REC 值分别为 4.93、8.62 和 4.11，即 Triton X-100 对土壤菲的解吸率分别是水的 4.93 倍、8.62 倍和 4.11 倍，随土壤黏土含量的增大而降低。

(2) 表面活性剂性质的影响

表面活性剂性质对增溶-洗脱土壤有机污染物的效率有重要影响。不同表面活性剂增溶-洗脱土壤中菲的相对效率系数 REC 如图 5-19 所示。Triton X-114、Triton X-100、Triton X-305 对土壤中菲的临界增强洗脱浓度分别为 2.09 mmol/L、1.35 mmol/L 和 1.45 mmol/L，大小顺序为 Triton X-114＞Triton X-305＞Triton

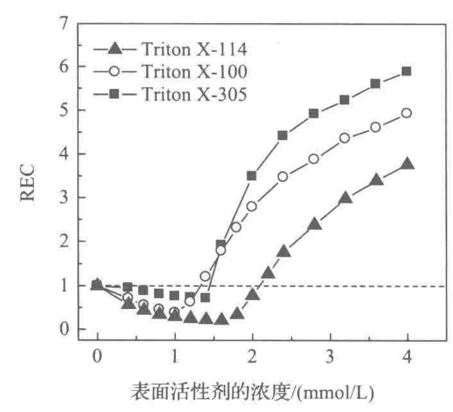


图 5-19　不同表面活性剂增溶-洗脱土壤中菲的相对效率系数

X-100。由于表面活性剂在土壤上的吸附及菲在吸附态表面活性剂中的分配，因此，表面活性剂对土壤中菲的 CWC 均大于其 CMC。表面活性剂浓度>CWC 时，不同表面活性剂对土壤菲的增溶-洗脱效率为 Triton X-305 > Triton X-100 > Triton X-114，随表面活性剂 EO 链的增长而增大。例如，在浓度为 4.0 mmol/L 时，Triton X-114、Triton X-100、Triton X-305 对水稻土 1 中菲的 REC 值分别为 3.77、4.93 和 5.89，Triton X-305 增效修复菲污染土壤的效果最好。

在 3 种表面活性剂中，Triton X-114 的 EO 链最短，对菲的增溶能力最强，但土壤对 Triton X-114 的吸附能力以及吸附态 Triton X-114 对菲的吸附能力也最强，导致 Triton X-114 对土壤菲的解吸率最弱。相反，尽管 Triton X-305 对菲的增溶能力最弱，但土壤对其吸附较弱，相同浓度下 Triton X-305 对土壤中菲的解吸效果最好。因此，表面活性剂增效修复有机污染土壤时，选择表面活性剂体系不仅要考虑对有机污染物增溶能力的强弱，同时要考虑表面活性剂在土壤中的吸附，以提高增溶-洗脱土壤有机污染物的效率，并降低修复成本。

(3) 有机污染物的性质

表面活性剂增效修复有机污染土壤的效率与有机污染物的性质有关。一般情况下，疏水性有机污染物 K_{ow} 越大，表面活性剂增效修复效果越好。例如，用 4 mmol/L Triton X-100 增溶-洗脱水稻土(f_{oc} 1.58%)中的 PAHs，萘的解吸率增大 0.21 倍，而菲的解吸率增大了 7.62 倍。因此，表面活性剂增效修复有机污染土壤效率的增加程度与有机污染物的 K_{ow} 值呈正相关。

5.3.2　表面活性剂增效修复有机污染土壤效率的预测模型

准确预测表面活性剂对有机污染物土壤固-液界面分配行为的影响，是发展基于有机污染物土壤固-液界面行为调控的土壤有机污染缓解阻控与增效修复技术的重要基础。在土-水体系中，表面活性剂在液相中形成胶束，增大有机污染物的溶解度；表面活性剂也可被土壤吸附，吸附态表面活性剂则增强土壤吸附有机污染物。两者共同作用决定有机污染物土-水界面的分配行为，其分配系数(K_d^*)决定表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率。

表面活性剂存在下，影响有机污染物土壤-水界面分配系数 K_d^* 值的主要因素有：有机污染物在土壤有机质中的分配、有机污染物在土壤吸附态表面活性剂中的

分配以及表面活性剂对有机污染物的增溶作用。

有机污染物在土壤中的分配作用(K_d)主要由土壤有机质含量决定,其关系可以表示为

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \tag{5-6}$$

式中,K_{oc}是有机碳标化的分配系数,f_{oc}是土壤有机碳含量。K_{oc}值与有机污染物的K_{ow}有很好的线性关系:

$$K_{oc} = aK_{ow} \tag{5-7}$$

通过公式(5-7),可计算菲、芴、芘、萘等PAHs的K_{oc}值,见表5-4。K_{oc}与K_{ow}的关系式如下:

$$K_{oc} = 0.1914K_{ow} \quad (R^2 = 0.9954) \tag{5-8}$$

根据公式(5-8)可计算PAHs在水稻土2上K_{oc}及K_d。

有机污染物在表面活性剂胶束-水间的分配系数K_{mc}:

$$K_{mc} = S_{mic}/S_w C_{mic} \tag{5-9}$$

式中,S_{mic}是有机污染物在表面活性剂胶束中的浓度;S_w是有机污染物的水溶解度;C_{mic}是表面活性剂胶束的浓度。有机污染物K_{ow}越大,越容易分配到表面活性剂胶束中,K_{mc}值与K_{ow}值呈正相关。Triton X-100溶液中PAHs的K_{mc}值见表5-4,K_{mc}与K_{ow}的关系如下:

$$K_{mc} = 0.4245K_{ow} \quad (R^2 = 0.9965) \tag{5-10}$$

因此,根据有机污染物的K_{ow},可计算表面活性剂溶液中的K_{mc}:

$$K_{mc} = bK_{ow} \tag{5-11}$$

表5-4　Triton X-100存在下PAHs在水稻土(f_{oc}1.58%)上界面行为的相关参数

多环芳烃	K_d/(L/kg)	$\log K_{oc}$/(L/kg)	$\log K_{mc}$/(L/mol)	$\log K_{ss}$/(L/kg)	CWC/(mmol/L)
菲	112	3.85	4.21	4.69	0.93
芴	49.2	3.49	3.76	4.29	1.03
芘	21.2	3.13	3.54	3.99	1.17
萘	4.83	2.64	2.98	3.38	1.98

有机污染物在吸附态表面活性剂中的分配与表面活性剂在土壤上的吸附量密切相关。公式(5-1)也可表达为

$$K_d^* = \frac{K_d + K_{ss} f_{soc}}{1 + (C_{surf} - \mathrm{CMC})K_{mc}} \tag{5-12}$$

式中,K_{ss}是有机污染物在土壤吸附态表面活性剂中的分配系数,f_{soc}是土壤中有机碳标化的吸附态表面活性剂的量,C_{surf}为液相中表面活性剂的平衡浓度。

根据Triton X-100存在下,PAHs在土壤(f_{oc}1.58%)上的相关实验数据(K_d、

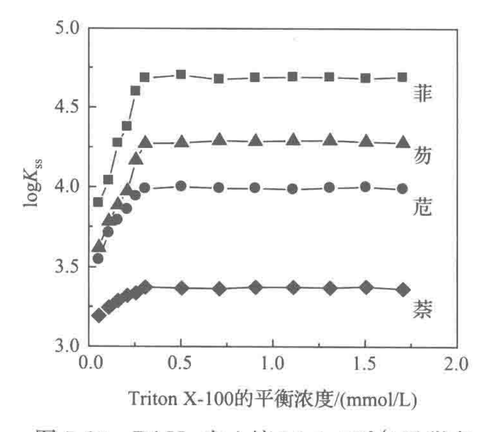


图 5-20　PAHs 在土壤(f_{oc} 1.58%)吸附态 Triton X-100 中的分配系数

K_d^*、K_{mc})及 Triton X-100 在土壤上的吸附数据(f_{soc}、Q_s),通过公式(5-12)可计算出 PAHs 在吸附态 Triton X-100 中的 K_{ss} 值(图 5-20)。研究发现,PAHs 的 K_{ss} 值随 Triton X-100 在土壤中吸附量的增大而逐渐增大,并在 Triton X-100 吸附饱和时达到最大值,不随表面活性剂平衡浓度的变化而变化。部分 PAHs 的最大 K_{ss} 值见表 5-4,均大于相应的 K_{oc} 值,因此,吸附态表面活性剂比土壤有机质具有更强的吸附能力。PAHs 的 K_{ss} 与 K_{ow} 同样有很好的线性关系:

$$K_{ss} = 1.307K_{ow} \quad (R^2 = 0.9988) \tag{5-13}$$

或

$$K_{ss} = cK_{ow} \tag{5-14}$$

综合以上研究及相关计算,表面活性剂存在下有机污染物在土壤上的吸附系数 K_d^* 可用式(5-15)计算:

$$K_d^* = \frac{(af_{oc} + cf_{soc})K_{ow}}{1 + bK_{ow}C_{mic}} \tag{5-15}$$

当 $K_d^* = K_d$ 时,相应的表面活性剂浓度即为 CWC:

$$\text{CWC} = C_{surf} + C_{soil} = cf_{soc}/(abf_{oc}K_{ow}) + \text{CMC} + C_{soil} \tag{5-16}$$

式中,C_{soil} 为表面活性剂达到饱和吸附时所需的浓度。对一定土壤和表面活性剂,利用有机污染物的 K_{ow} 值及相关参数 a、b、c 等,通过公式(5-15)或公式(5-16)可计算相应的 K_d^*、CWC 及 R_d^*、REC 值,以此评价表面活性剂增溶-洗脱土壤有机污染物的效率。

5.3.3　混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤

1. 表面活性剂在土壤上的吸附/沉淀损失及机制

表面活性剂在土壤上的吸附/沉淀损失会降低其修复污染土壤的效率,同时增加修复成本和生态风险。因此,减少表面活性剂在土壤上的吸附/沉淀损失,是表面活性剂增效修复技术推广应用中必须解决的重要问题。

由于绝大多数土壤的黏土矿物表面带负电荷,通常认为阴离子表面活性剂比阳离子和非离子表面活性剂在矿物表面的吸附/沉淀损失要少,因此,表面活性剂增效修复中常选用阴离子表面活性剂。研究发现,阴离子表面活性剂在土壤上也

有显著的吸附/沉淀损失。例如，Rouse 和 Sabatini 等[42]发现十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在土壤上的吸附/沉淀损失和非离子表面活性剂的损失相当。

阴离子表面活性剂在土壤上损失的主要原因是土壤对其的吸附以及与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等二价阳离子形成沉淀。基于纯溶液体系研究的结果，Jafvert 和 Heath[43]建立了预测十二烷基硫酸钠(SDS)单体和胶束与土壤中二价阳离子沉淀边界的经验方法。但在土-水体系，土壤黏土矿物层间的阳离子对阴离子表面活性剂沉淀有较大的影响。

国内外学者研究了阴离子表面活性剂在高岭石、腐殖酸、Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等土壤组分上的吸附/沉淀损失[44]，但对阴离子表面活性剂在蒙脱石、伊利石等土壤主要黏土矿物上的吸附研究较少。为此，研究了阴离子表面活性剂 SDBS 在钙基和钠基蒙脱石上的吸附损失，以探讨蒙脱石吸附作用及层间阳离子对阴离子表面活性剂沉淀的影响。

SDBS 在钙基蒙脱石上的吸附等温线见图 5-21。随着表面活性剂浓度的增加，SDBS 在蒙脱石上的吸附量急剧增加，而在水溶液中的有效浓度显著下降；平衡浓度约为 1.5CMC 时，SDBS 吸附量达到最大值；随着 SDBS 的浓度继续增加，其吸附量快速下降并趋向于零。此外，SDBS 在钙基蒙脱石上的吸附等温线与其在 $CaCl_2$ 溶液中的沉淀曲线(图 5-22)变化相似。表明钙基蒙脱石对 SDBS 的沉淀机制为层间 Ca^{2+} 交换到溶液中，并与 DBS^- 作用所致[42]。图 5-22 表明 SDBS 胶束具有再溶解 DBS^- 与 Ca^{2+} 形成沉淀产物的能力。因此，在 SDBS 平衡浓度大于 1.5CMC 时，SDBS 胶束对沉淀产物的再溶解，导致其在钙基蒙脱石上的吸附量下降。另外，SDBS 在钠基蒙脱石上没有明显的吸附损失，进一步证明 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀吸附，是 SDBS 中 Na^+ 将蒙脱石层间的 Ca^{2+} 交换到溶液中，并与 DBS^- 作用，产生沉淀的结果。

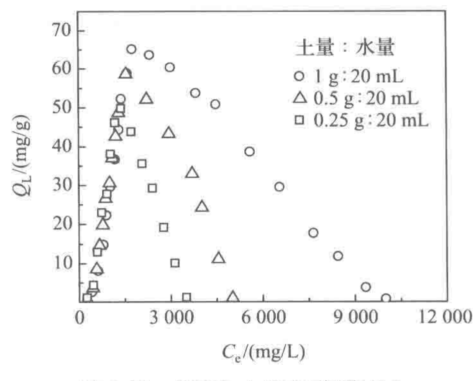


图 5-21　SDBS 在钙基蒙脱石上的吸附等温线

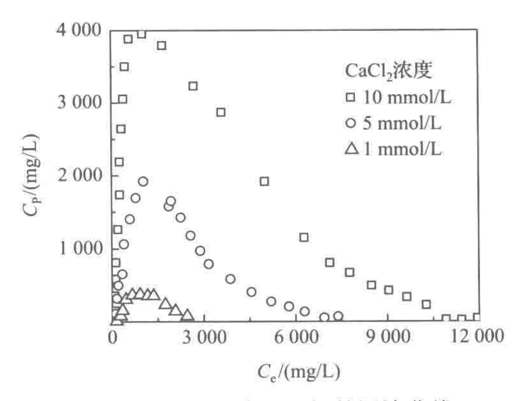


图 5-22　SDBS 和 $CaCl_2$ 的沉淀曲线

鉴于 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失机理，添加非离子表面活性剂可降低阴离子表面活性剂在土-水体系中的沉淀吸附损失，提高 SER 修复有机污染土壤的效率。

2. 混合表面活性剂对有机污染物的协同增溶作用

1) 混合表面活性剂的协同增溶作用

在适宜的配比下混合表面活性剂能对有机污染物产生协同增溶作用。如一定的浓度比下，SDS-Triton X-405 混合表面活性剂对芘的增溶作用为单一 SDS 及 Triton-X-405 增溶作用之和的 9 倍以上[43]。阴-非离子混合表面活性剂(其中 SDS 浓度保持 2.0 mmol/L)对芘的增溶曲线见图 5-23。SDS-Triton X-305 与 SDS-Triton X-100 都较相应的单一表面活性剂 Triton X-305 与 Triton X-100 有更好的增溶能力(SDS 浓度保持 2.0 mmol/L，基本无增溶作用)。因此，适宜的配比下，阴-非离子混合表面活性剂对 PAHs 能产生显著的协同增溶作用。不同组成阴-非离子混合表面活性剂协同增溶作用的顺序为 SDS-Triton X-305 > SDS -Brij35 > SDS -Triton X-100(表 5-5)。

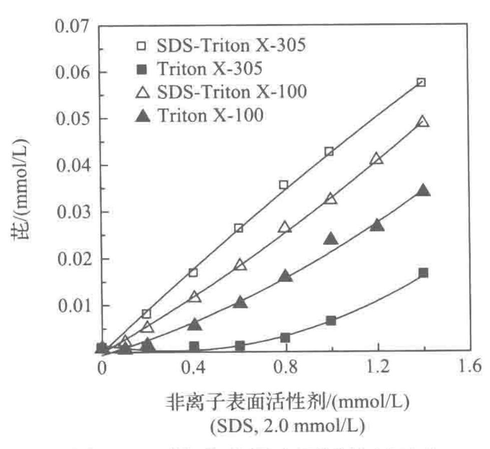


图 5-23　阴-非离子表面活性剂对芘的增溶作用

表 5-5　混合表面活性剂对 PAHs 的协同增溶程度*，ΔS(%)

PAHs	SDS-Triton X-100	SDS-Brij35	SDS-Triton X-305
萘	−26.2	−9.7	7.8
苊	11.2	16.0	24.7
蒽	21.1	35.8	85.2
菲	28.7	40.5	197.1
芘	39.1	51.1	237.6

* 非离子表面活性剂浓度为 1.4 mmol/L，SDS 为 2.0 mmol/L

阴-非离子混合表面活性剂对 PAHs 协同增溶作用的程度可用式(5-17)计算：

$$\Delta S(\%) = [(S_w^* - S_{w_1}^* - S_{w_2}^*)/(S_{w_1}^* + S_{w_2}^*)] \times 100 \tag{5-17}$$

式中，ΔS 表示阴-非离子混合表面活性剂对 PAHs 的协同增溶程度；S_w^* 是 PAHs 在混合溶液中的表观溶解度；$S_{w_1}^*$ 和 $S_{w_2}^*$ 分别为 PAHs 在相同浓度下单一非离子与

阴离子表面活性剂溶液中的表观溶解度。

通过计算可得出 SDS-Triton X-100、SDS-Brij35、SDS-Triton X-305(非离子表面活性剂浓度为 1.4 mmol/L,SDS 为 2.0 mmol/L)对芘的协同增溶作用分别为相同浓度单一阴、非离子表面活性剂增溶作用之和的 1.4 倍、1.5 倍和 3.4 倍。SDS-Triton X-100、SDS-Brij35、SDS-Triton X-305 对 PAHs 协同增溶的程度[ΔS(%)]见表 5-5。结果表明,随着混合表面活性剂中非离子表面活性剂 HLB 值的增大,混合表面活性剂协同增溶作用程度增大。同时,PAHs 的 K_{ow}越大,协同增溶作用的程度也越大。因此,混合表面活性剂溶液的协同增溶程度(ΔS)与混合表面活性剂中的非离子表面活性剂 HLB 以及 PAHs 的 K_{ow}呈正相关;协同增溶作用的大小为芘＞菲＞蒽＞苊＞萘(图 5-24);混合表面活性剂溶液中 PAHs 的 $\log K_{mc}$与 $\log K_{ow}$呈线性关系(图 5-25)。

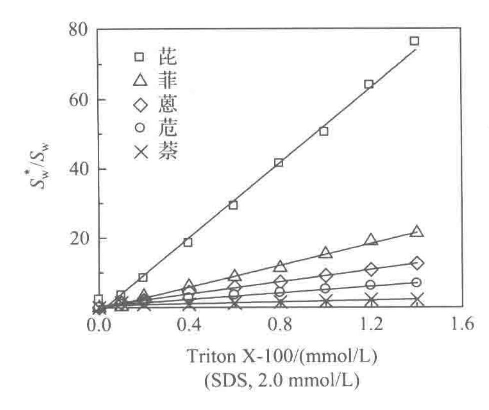


图 5-24　SDS-Triton X-100 对 PAHs 的协同增溶作用

图 5-25　阴-非离子混合表面活性剂中 PAHs 的 $\log K_{mc}$和 $\log K_{ow}$的关系

2) 混合表面活性剂协同增溶作用的机理

采用表面张力、荧光探针等方法研究了阴-非离子混合表面活性剂对有机污染物协同增溶作用的机理。

临界胶束浓度(CMC)的大小反映了表面活性剂形成胶束的能力。图 5-26 和图 5-27 分别是 SDS-Triton X-100、Triton X-100 与 SDS-Triton X-305、Triton X-305 的表面张力图(SDS 浓度保持 2.0 mmol/L)。

由图可以得出,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂可形成混合胶束和混合吸附层,使原来带负电荷的表面活性剂离子间的排斥作用减弱,胶束更易形成,从而使混合表面活性剂的 CMC 值较单一表面活性剂有较大程度的降低;如在 SDS(2.0 mmol/L)存在下 TritonX-100 溶液的 CMC 由 0.20 mmol/L 降至 0.048 mmol/L。混合表面活性剂与单一表面活性剂的 CMC 见表 5-6。

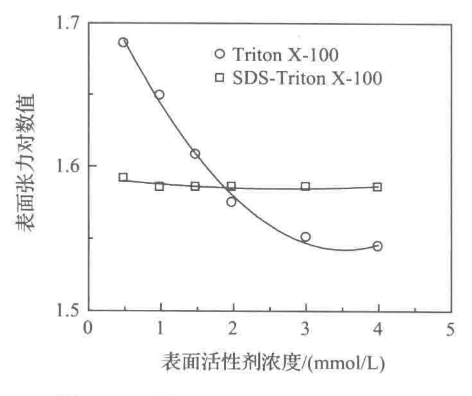


图 5-26　SDS-Triton X-100/Triton X-100 表面张力曲线

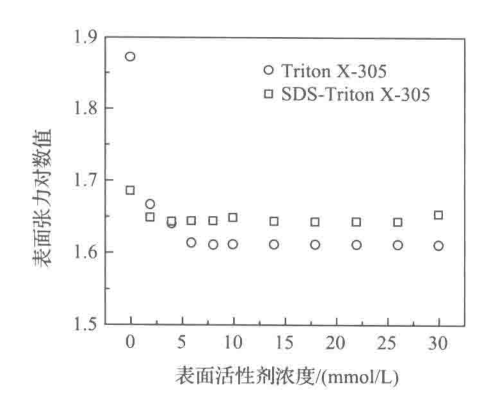


图 5-27　SDS-Triton X-305/Triton X-305 表面张力曲线

表 5-6　混合表面活性剂与单一表面活性剂的 CMC* (mmol/L)

	Triton X-100	Brij35	Triton X-305	SDS
单一	0.220	0.047	0.700	5.5
混合	0.048	0.017	0.250	—

* 混合表面活性剂中 SDS 浓度保持 2.0 mmol/L

芘常被用作"荧光探针"来研究微环境的极性[45]。其中,芘荧光光谱中第三和第一电子振动峰之比(I_3/I_1)的变化能反映出芘所处微环境的极性。图 5-28 是 SDS-Brij35、Brij35 溶液中荧光强度的变化(F/F_0)。显然,无论在单一或混合表面活性剂溶液中,芘的荧光强度(F/F_0)都随表面活性剂浓度的增大而增强。与紫外分析相同,SDS-Brij35 混合表面活性剂溶液中芘的荧光强度(F/F_0)要远大于单一 Brij35 表面活性剂溶液。图 5-29 是 SDS-Brij35、Brij35 溶液中 I_3/I_1 的变化。当

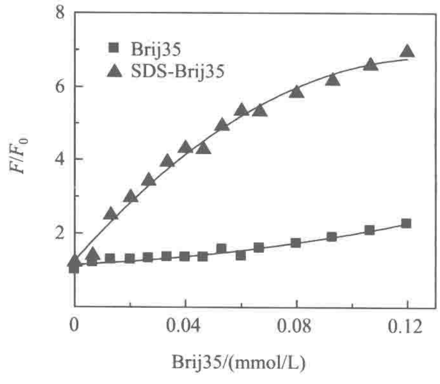


图 5-28　Brij35 和 SDS-Brij35 溶液中芘的荧光强度(F/F_0)

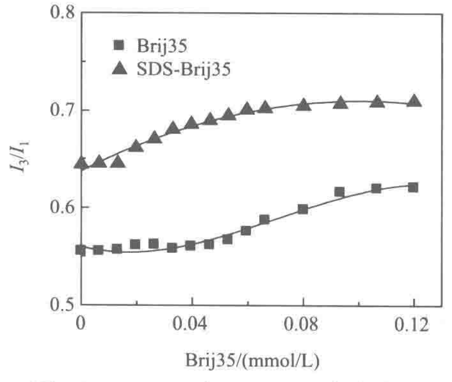


图 5-29　Brij35 和 SDS-Brij35 溶液中芘的 I_3/I_1 值

浓度大于 CMC 时，由于芘逐渐从极性的水相进入弱极性的胶束内核区域，I_3/I_1 值随表面活性剂浓度的增大而增大，I_3/I_1 值最终达到恒定，反映了胶束微环境的极性减小。表 5-7 是几种常见有机溶剂和表面活性剂溶液的 I_3/I_1 值。

表 5-7　常见有机溶剂及单一/混合表面活性剂的 I_3/I_1 值[46]

溶剂	水	甲醇	乙醇	异丙醇	环己烷	SDS-Brij35	Brij35
I_3/I_1	0.55	0.73	0.87	1.08	1.72	0.71	0.62

SDS-Brij35 混合胶束和 Brij35 单一胶束中芘的最大 I_3/I_1 值分别约为 0.71 和 0.62，都比在纯水中(0.55)大得多，即 SDS-Brij35 混合胶束中芘所处的微环境极性小于 Brij35 单一胶束中。因此，形成混合胶束及微环境极性减小是混合表面活性剂协同增溶有机污染物的主要原因。

3. 阴-非离子混合表面活性剂减少吸附/沉淀损失的机理

1) SDBS 对 Triton X-100 吸附损失的影响

氢键作用是 Triton X-100 在蒙脱石上吸附损失的主要原因[47]。图 5-30 为不同初始浓度 SDBS 下，Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附等温线，图 5-31 为不同平衡浓度 SDBS 对固定浓度 Triton X-100 在钙基蒙脱石上吸附损失的影响。

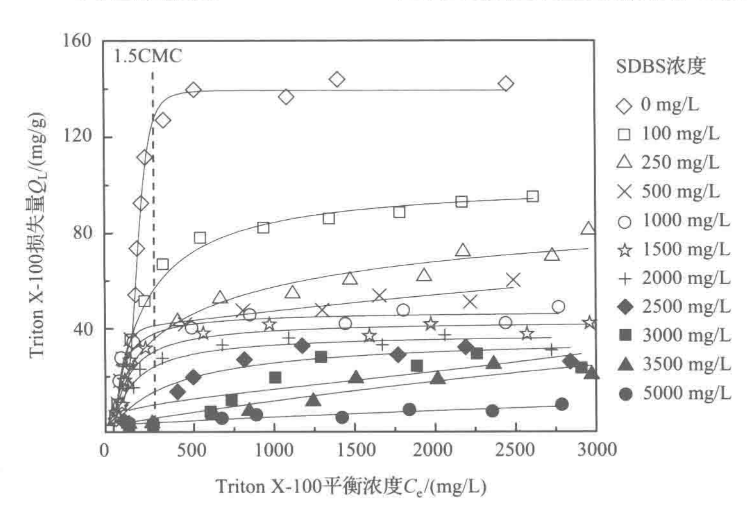


图 5-30　不同 SDBS 下 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附等温线

单一 Triton X-100 的等温吸附曲线为非线性，在其平衡浓度约为 1.5 CMC 时吸附达到饱和(图 5-30)，饱和吸附量约为 140 mg/g。SDBS 初始浓度在 1500 mg/L (SDBS 平衡浓度小于 CMC，见图 5-31)以下，SDBS 对 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失影响受 Triton X-100 浓度的限制：当 Triton X-100 平衡浓度小于

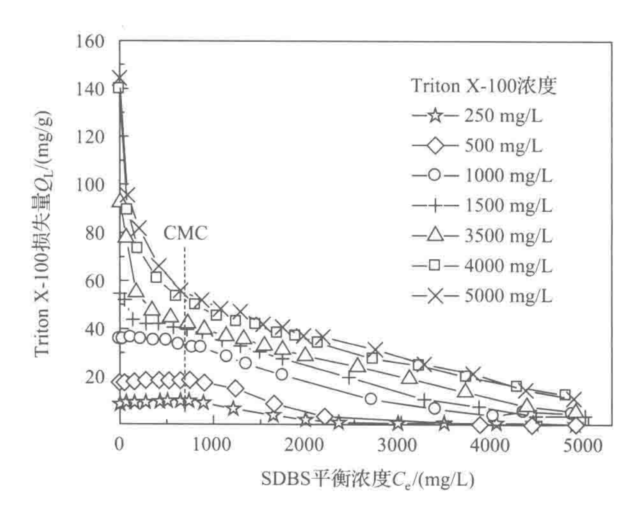


图 5-31 SDBS 对 Triton X-100 在钙基蒙脱石上吸附损失的影响

CMC(初始浓度小于 1000 mg/L)时，SDBS 对 Triton X-100 的吸附损失几乎没有影响；当 Triton X-100 平衡浓度大于 CMC(初始浓度大于 1000 mg/L)时，Triton X-100 的吸附损失随着共存 SDBS 的增加而快速降低。当共存的 SDBS 初始浓度大于 1500 mg/L(SDBS 平衡浓度大于 CMC)时，SDBS 能显著降低 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失。SDBS 对 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失影响有以下特征：① SDBS 能降低 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失，当 SDBS 浓度足够高时，Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失能被 SDBS 最小化并趋向于零；② 当 Triton X-100 平衡浓度小于其 CMC 时，需要高浓度的 SDBS 才能降低 Triton X-100 在钙基蒙脱石上的吸附损失，而低浓度的 SDBS 对其吸附几乎没有影响。

2) Triton X-100 对 SDBS 损失的影响

与 Ca^{2+} 的沉淀作用是 SDBS 在钙基蒙脱石上损失的主要原因[42]。不同初始浓度 Triton X-100 下 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失等温线见图 5-32。SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失随其平衡浓度增加快速增加，达到最大沉淀损失值后，随 SDBS 平衡浓度继续增加，其沉淀损失开始降低。所有 SDBS 沉淀损失等温线都有一个最大值，但 SDBS 沉淀损失最大值及相应的 SDBS 平衡浓度随 Triton X-100 浓度而变化(图 5-33)。例如，单一 SDBS 沉淀损失最大值约为 58 mg/g，其平衡浓度约为 1.5 CMC。当 Triton X-100 初始浓度从 0 mg/L 增加到 250 mg/L 时，SDBS 沉淀损失最大值从 58 mg/g 降低到 25 mg/g，而 SDBS 的平衡浓度约为 CMC；当 Triton X-100 初始浓度从 250 mg/L 继续增加到 1000 mg/L 时，SDBS 沉淀损失最大值从 25 mg/g 增加到 36 mg/g，并出现极值；当 Triton X-100 初始浓度大于 1000 mg/L 时，SDBS 沉淀损失最大值又开始降低，并趋于零。

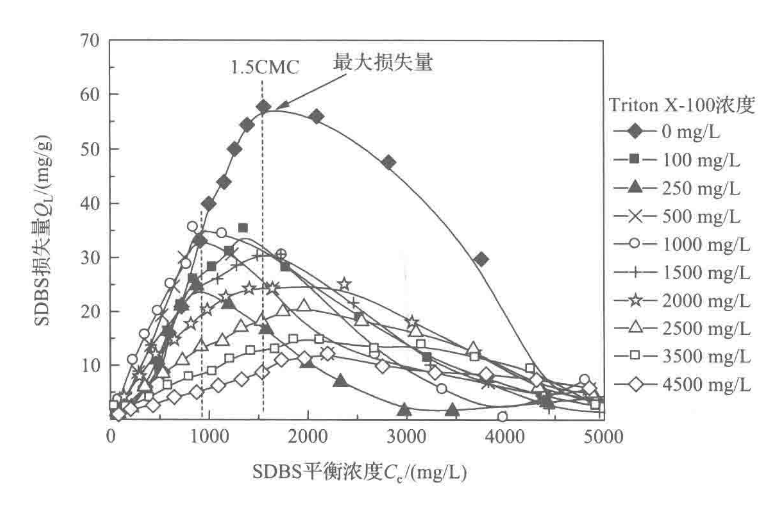


图 5-32　不同 Triton X-100 下 SDBS 在钙基蒙脱石上的损失等温线

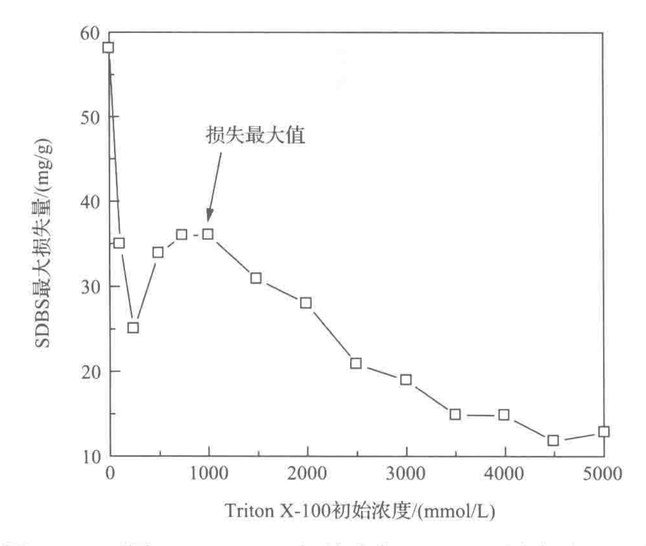


图 5-33　不同 Triton X-100 初始浓度下 SDBS 最大损失量的变化

图 5-34 为不同 Triton X-100 初始浓度下 SDBS 的沉淀曲线(固定 SDBS 浓度)。从图 5-34 和图 5-31 可知,在初始浓度小于 250 mg/L 时,Triton X-100 对 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失受 SDBS 平衡浓度的限制:当 SDBS 平衡浓度大于 CMC 时,Triton X-100 能显著降低 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失;当 SDBS 平衡浓度小于 CMC 时,Triton X-100 对 SDBS 在钙基蒙脱石上的沉淀损失没有明显影响。Triton X-100 初始浓度大于 250 mg/L 时,随其浓度增加,SDBS 的沉淀损失先增加到极大值,然后再降低。

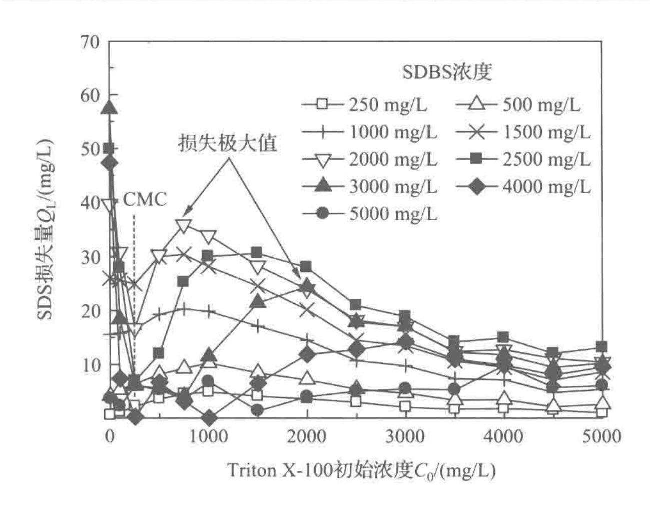


图 5-34　不同 Triton X-100 浓度下 SDBS 的沉淀曲线

3）SDBS-Triton X-100 混合表面活性剂的吸附/沉淀损失

图 5-35 为不同初始浓度下，Triton X-100、SDBS 以及它们的混合溶液在钙基蒙脱石上的损失曲线。在相同初始浓度下，任一质量比的混合表面活性剂在钙基蒙脱石上的损失都小于单一 Triton X-100 的损失。当 Triton X-100 与 SDBS 的质量比小于 2∶8 时，混合表面活性剂的损失会小于单一 SDBS 的损失。因此，在适当的质量比下（Triton X-100 与 SDBS 的质量比小于 2∶8），混合表面活性剂在钙基蒙脱石上的损失既小于单一 Triton X-100 的损失，又小于单一 SDBS 的损失。例如，在 Triton X-100 与 SDBS 的质量比为 1∶9 和初始浓度为 3000 mg/L 时，混合表面活性剂的损失量约为 7 mg/g，远低于单一 Triton X-100 的损失（约 115 mg/g）和单一 SDBS 的损失（约 58 mg/g）。当混合溶液中 Triton X-100 和

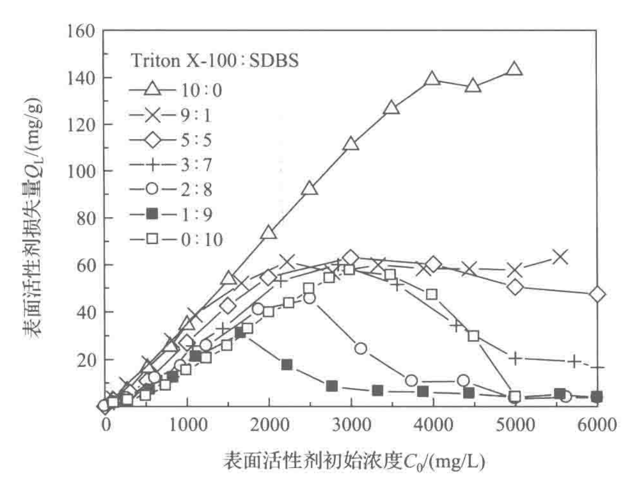


图 5-35　不同 Triton X-100 和 SDBS 质量比时表面活性剂的损失曲线

SDBS浓度足够高(均为5000 mg/L)时,混合表面活性剂的损失趋向于零。

4) 溶液中SDBS和Triton X-100的相互作用

了解溶液中SDBS和Triton X-100的相互作用有助于揭示混合表面活性剂在蒙脱石上的损失。溶液中阴-非离子表面活性剂通常会形成混合胶束,下面用表面张力和非理想溶液理论来探讨混合胶束的形成。图5-36为不同Triton X-100(TX-100)和SDBS质量比下的表面活性剂表面张力曲线。在理想混合体系中,混合表面活性剂的理想临界胶束浓度(CMC_{ideal})可以用理想混合理论估算,即

$$\frac{1}{CMC_{ideal}}=\frac{\alpha}{CMC_{TX\text{-}100}}+\frac{1-\alpha}{CMC_{SDBS}} \tag{5-18}$$

式中,α是Triton X-100在混合表面活性剂中占的摩尔分数,$1-\alpha$是SDBS在混合表面活性剂中占的摩尔分数;$CMC_{TX\text{-}100}$和CMC_{SDBS}分别是Triton X-100和SDBS纯溶液的临界胶束浓度。计算得到不同Triton X-100和SDBS质量比时混合表面活性剂的CMC_{ideal}见表5-8。

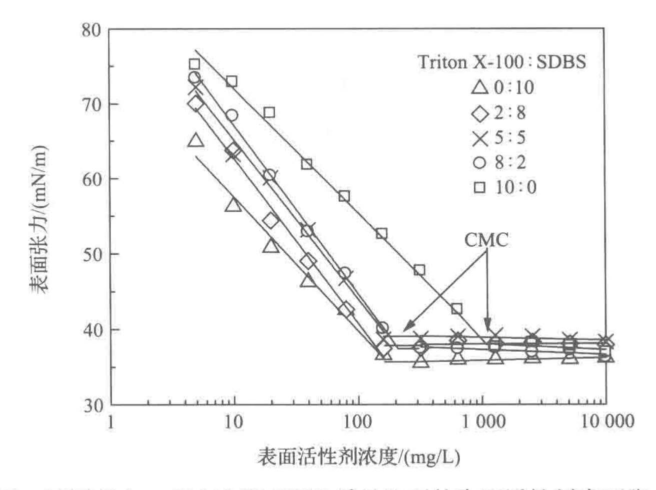


图5-36 不同Triton X-100和SDBS质量比下的表面活性剂表面张力曲线

表5-8 不同质量比Triton X-100-SDBS混合溶液的相关作用参数和临界胶束浓度

Triton X-100 ∶ SDBS(质量比)	α	CMC_{ideal}/(mmol/L)	CMC_{exp}/(mmol/L)	X_{SDBS}^{M}	$X_{TX\text{-}100}^{M}$	β
0 ∶ 10			2.764			
1 ∶ 9	0.3096	1.791	0.6177	0.7752	0.2248	−3.45
2 ∶ 8	0.4346	1.292	0.5223	0.7353	0.2647	−3.35
3 ∶ 7	0.5446	0.9882	0.5243	0.7125	0.2875	−2.93
4 ∶ 6	0.6420	0.7842	0.4043	0.6754	0.3246	−2.89
5 ∶ 5	0.7290	0.6376	0.3725	0.6295	0.3705	−3.14

续表

Triton X-100∶SDBS（质量比）	α	CMC_{ideal}/(mmol/L)	CMC_{exp}/(mmol/L)	X^M_{SDBS}	$X^M_{TX\text{-}100}$	β
6∶4	0.8071	0.5271	0.3289	0.5943	0.4057	−2.76
7∶3	0.8777	0.4410	0.2756	0.5320	0.4680	−3.67
8∶2	0.9417	0.3719	0.2527	0.4646	0.5354	−4.33
10∶0			0.2679			

由于混合溶液中 Triton X-100 和 SDBS 的相互作用，实验得到的混合表面活性剂临界胶束浓度（CMC_{exp}）通常与理想的 CMC_{ideal} 有差异。如表 5-8 所示，在任一 Triton X-100 和 SDBS 质量比时，CMC_{exp} 都明显低于 CMC_{ideal}。根据非理想溶液理论，CMC_{exp} 和 CMC_{ideal} 的偏离程度，即混合溶液中 Triton X-100 和 SDBS 的相互作用大小可用相互作用参数 β 表示：

$$\beta=\frac{\ln(\alpha\, CMC_{exp}/X^M_{SDBS}\, CMC_{SDBS})}{(1-X^M_{SDBS})^2}=\frac{\ln(\alpha\, CMC_{exp}/X^M_{TX\text{-}100}\, CMC_{TX\text{-}100})}{(1-X^M_{TX\text{-}100})^2} \tag{5-19}$$

式中，$X^M_{TX\text{-}100}$ 和 X^M_{SDBS} 分别是 Triton X-100 和 SDBS 在混合胶束中的质量分数，可以通过以下公式计算：

$$\frac{(X^M_{SDBS})^2\ln(\alpha\, CMC_{exp}/X^M_{SDBS}\, CMC_{SDBS})}{(1-X^M_{SDBS})^2\ \ln[(1-\alpha)CMC_{exp}/(1-X^M_{SDBS})CMC_{TX\text{-}100}]}=1 \tag{5-20}$$

$$\frac{(X^M_{TX\text{-}100})^2\ln(\alpha\, CMC_{exp}/X^M_{TX\text{-}100}\, CMC_{TX\text{-}100})}{(1-X^M_{TX\text{-}100})^2\ \ln[(1-\alpha)CMC_{exp}/(1-X^M_{TX\text{-}100})CMC_{SDBS}]}=1 \tag{5-21}$$

计算得到不同 Triton X-100 和 SDBS 质量比时的 β 值见表 5-8。β 值越小，表明 Triton X-100 和 SDBS 的相互吸引力越大。由表可知，β 值都为负值，表明 Triton X-100 和 SDBS 在溶液中能形成混合胶束。

综上所述，单一 SDBS 的损失主要由 DBS^- 与 Ca^{2+} 之间的沉淀作用所致，单一 Triton X-100 的损失主要由 Triton X-100 与蒙脱石表面的氢键吸附所致，形成类胶束态是 SDBS 和 Triton X-100 进一步损失的原因。SDBS-Triton X-100 混合表面活性剂在钙基蒙脱石上的损失机理非常复杂，受表面活性剂单体、胶束、混合胶束与黏土表面间的作用力以及吸附态表面活性剂对黏土矿物表面电荷改变等因素的影响，特别是吸附态 Triton X-100 量和溶液中混合胶束量对表面活性剂的损失有重要影响。混合胶束的形成，既能降低 Triton X-100 的吸附损失，又能降低 SDBS 的沉淀损失，使表面活性剂的损失最小化。由于阴-非混合表面活性剂体系不仅能协同增溶有机污染物，而且能使它们在黏土矿物上的损失最小化。因此，阴-非混合表面活性剂在增效修复有机污染土壤中有很好的应用前景。

4. 阴-非混合表面活性剂在有机污染土壤修复中的应用

阴-非离子混合表面活性剂能协同增溶有机污染物，降低土壤中非离子表面活性剂的吸附损失和阴离子表面活性剂的沉淀损失，从而提高增溶-洗脱土壤有机污染物的效率、降低表面活性剂的用量和生态风险。

1）阴-非离子混合表面活性剂对有机污染物固-液界面行为的影响

表面活性剂主要通过液相中胶束的增溶作用和土壤上吸附态表面活性剂的吸附作用，影响有机污染物的固-液界面分配行为。分配系数的大小直接影响表面活性剂对污染土壤中有机污染物的增溶-洗脱效果。分配系数越大，土壤对有机污染物的吸附作用越强，增溶-洗脱越困难。

不同组成 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂存在下，菲在土-水间的分配系数 K_d^* 值随 Triton X-100 浓度变化的趋势如图 5-37 所示[48]。结果表明，菲的 K_d^* 值随 Triton X-100 浓度增大而逐渐增大，当 Triton X-100 平衡浓度在 CMC 时，K_d^* 达到最大值，之后 K_d^* 随 Triton X-100 浓度的增大而减小。

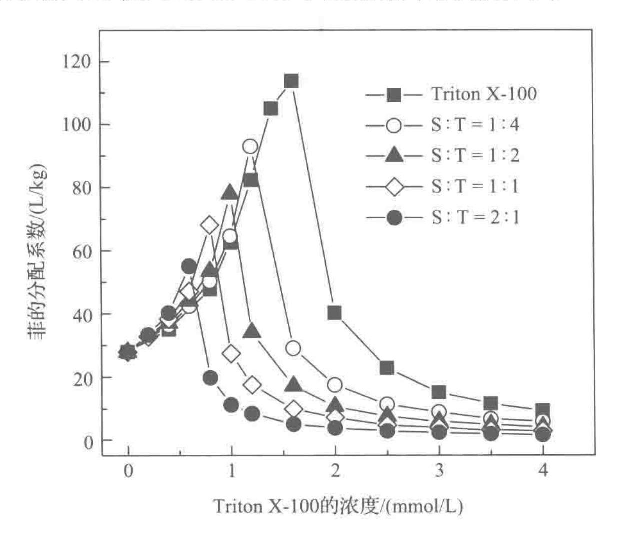


图 5-37　混合表面活性剂对菲土-水分配行为的影响

表面活性剂存在下，有机污染物在土-水间的表观分配系数 K_d^* 可表示为

$$K_d^* = \frac{K_d + K_s Q_s}{1 + C_{mic} K_{mc}} \tag{5-22}$$

式中，Q_s 是土壤中表面活性剂的吸附量，K_s 是有机污染物在吸附态表面活性剂中的分配系数，C_{mic} 是以胶束形式存在的表面活性剂的浓度，K_{mc} 是溶质在胶束相和水相之间的分配系数。阴-非离子混合表面活性剂既可提高增溶有机污染物的能力（$C_{mic}K_{mc}$ 值增大），又可降低非离子表面活性剂在土壤中的吸附损失（Q_s 值降

低),还可减少阴离子表面活性剂的沉淀损失,由此明显降低有机污染物在土-水间的分配系数,为增效修复有机污染场地/土壤奠定基础。

不同摩尔组成的 SDS-Triton X-100 存在下,液相中菲浓度随 Triton X-100 浓度变化趋势如图 5-38 所示;菲的增溶-洗脱率与 Triton X-100 浓度的关系如图 5-39。研究表明,在 Triton X-100 浓度较低时,液相中菲的浓度及其洗脱率随 Triton X-100 浓度增大没有明显的变化,但当 Triton X-100 浓度增大到某一浓度时,液相中菲的浓度及洗脱率出现急剧增大,即与溶液中 Triton X-100 在土壤上吸附的变化趋势一致。在较低浓度下,溶液中 Triton X-100 被土壤强烈地吸附,

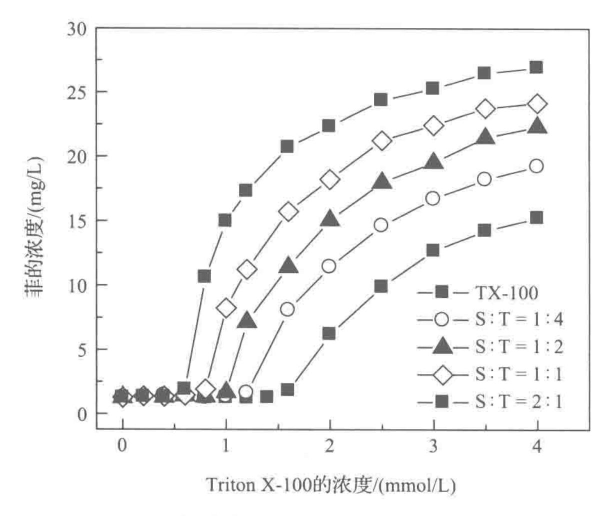


图 5-38　菲浓度随 Triton X-100 浓度的变化

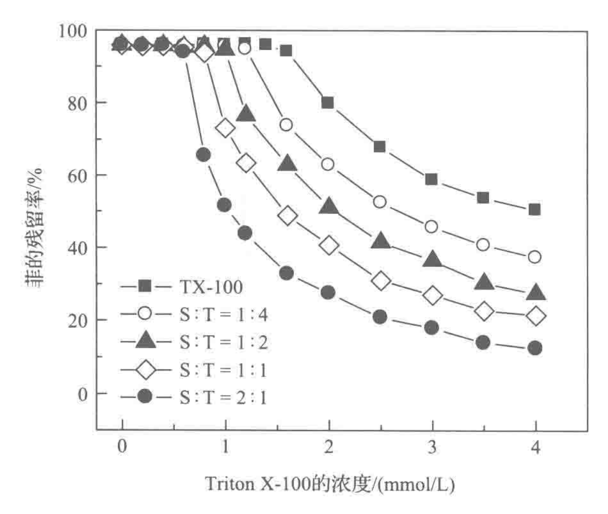


图 5-39　菲的洗脱率随 Triton X-100 浓度的变化

液相中 Triton X-100 主要以单分子胶束形式存在，增溶能力较弱，此时液相中菲的浓度与其水溶解度基本相同，菲的解吸是由于菲在水和 Triton X-100 单分子胶束中的溶解；随着浓度的增大，Triton X-100 在土壤中的吸附量逐渐增大并达到饱和，此时 Triton X-100 在溶液中迅速形成胶束，通过胶束增溶作用而增大菲在液相中的浓度。随着 Triton X-100 浓度的进一步增大，胶束浓度逐渐增大，菲在液相中的浓度随之逐渐升高。

不同 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂溶液中，Triton X-100 对污染土壤中菲的临界增强洗脱浓度（CWC 值）见表 5-9 中，不同混合体系中 Triton X-100 对污染土壤中菲的 CWC 值随溶液中 SDS 含量的增大而降低。

表 5-9　不同混合体系中 Triton X-100 对污染土壤中菲的 CWC 值

SDS：Triton X-100	0	1：4	1：2	1：1	2：1
CWC/(mmol/L)	1.6	1.2	1.0	0.8	0.6

SDS-Triton X-100 混合表面活性剂增溶-洗脱污染土壤中菲的效率明显大于单一的 Triton X-100 溶液，且随混合体系中 SDS 含量的增大而增大。例如，在 Triton X-100 浓度均为 4 mmol/L 时，单一 Triton X-100 溶液对土壤中菲的解吸百分率为 49.5%，而摩尔比为 1：4、1：2、1：1 和 2：1 的 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂溶液对土壤中菲的解吸百分率分别为 62.5%、72.5%、78.5%和 87.5%。在菲解吸百分率达到 50%时，所需单一 Triton X-100 的浓度约为4 mmol/L，而摩尔比为 1：4、1：2、1：1 和 2：1 的 SDS-Triton X-100 溶液中所需 Triton X-100 的浓度分别约为 2.6 mmol/L、2.1 mmol/L、1.6 mmol/L 和 1.14 mmol/L。由此，阴-非离子混合表面活性剂能协同增溶-洗脱污染土壤的有机污染物。

利用土柱实验研究了不同组成 SDS-Triton X-100 溶液对菲污染土壤的洗脱效果。实验表明：不同组成 SDS-Triton X-100 溶液作用下，洗脱液中菲的浓度表现出相同的变化趋势，即在 Triton X-100 吸附达到饱和时，洗脱液中菲的浓度达到最大值。利用各洗脱液组分的体积及菲的浓度，可计算菲的累积洗脱百分率（R_w）：

$$R_w = \frac{\sum (C_i^* V_i)}{m_s M_0} \times 100\% \tag{5-23}$$

式中，C_i^* 为各流出液组分中菲的浓度（mg/L）；V_i 为各流出液组分的体积（L）；m_s 为土壤质量（kg）；M_0 为污染土壤中菲的初始浓度（mg/kg）。

根据各洗脱液的体积及菲的浓度，通过公式（5-23）计算了不同组成 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂溶液（均含 4 mmol/L Triton X-100）作用下，土壤中菲的累积洗脱百分率的变化如图 5-40 所示。

当土柱中 Triton X-100 吸附达到饱和时，液相中表面活性剂浓度迅速增大，对菲的增溶能力增强，其洗脱百分率也急剧地增大。从图 5-40 可以看出，SDS-

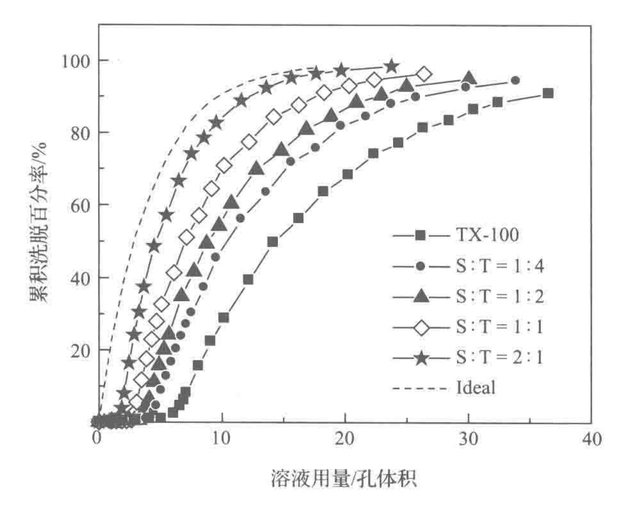


图 5-40　不同组成表面活性剂溶液对土壤中菲的洗脱百分率

Triton X-100 可明显提高增溶-洗脱土壤中的菲,同时可降低表面活性剂用量及生态风险。例如,表面活性剂溶液用量均为土柱孔隙体积的 10 倍时,单一 Triton X-100 溶液对土壤中菲的洗脱百分率为 28%,而摩尔比为 1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂溶液对菲的洗脱百分率分别约为 47%、56%、69%和 85%。要使污染土壤中菲的洗脱百分率达到 80%,所需单一 Triton X-100 溶液的体积约是土柱孔隙体积的 26 倍,而摩尔比为 1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100 混合表面活性剂溶液分别约为土柱孔隙体积的 19 倍、16 倍、13 倍和 9 倍,从而提高了对污染土壤中菲的洗脱效率。

2) 阴-非混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤

阴-非离子混合表面活性剂对菲、芘等 PAHs 有协同增溶作用,其作用的大小与表面活性剂的结构、浓度、组成及有机污染物本身的性质有关。阴-非离子混合表面活性剂能阻止表面活性剂形成类胶束、促进阴离子表面活性剂沉淀产物的再溶解,可显著降低土壤中非离子表面活性剂的吸附和阴离子表面活性剂的沉淀损失,有效提高增溶-洗脱土壤有机污染物的效率。实际应用中,混合表面活性剂适用的温度、盐度、硬度等环境条件更宽。在此基础上建立了混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤的新技术,攻克了国际上常用的 SER 技术洗脱效率低、修复成本高等应用瓶颈。某农药厂污染场地修复工程应用表明,SDBS-TritonX-100 混合表面活性剂增溶-洗脱土壤中二甲基酚噻嗪、DDT 和 PAHs 效率均高于 90%,比单一表面活性剂提高 20%以上,修复成本则降低 1/3 以上。另外,利用表面活性剂与 DDT、PAHs 等有机污染物在有机膨润土上分配系数的巨大差别[49],实现淋洗液中表面活性剂与目标有机污染物的有效分离及淋洗液的循环利用,即在混合表面活性剂增效修复有机污染场地/土壤过程中实现废水的零排放。因此,阴-非

离子混合表面活性剂增效修复技术特别适合难挥发性有机物污染场地/土壤的修复，在农药、化工、石油等高风险工业污染场地/土壤修复中有很好的应用前景。

5.4 表面活性剂强化植物修复有机污染土壤及调控原理

PAHs等疏水性有机污染物易被土壤强烈吸附，生物可利用性低，不易被植物吸收。利用表面活性剂的增溶和增流作用可促进有机污染物从土壤固相向液相中的迁移，提高其生物可利用性。但表面活性剂增强植物吸收积累土壤溶液中疏水性有机污染物的作用及机制尚不清楚。为此，选择菲和芘为疏水性有机污染物的代表，采用水培/土培体系，研究了单一表面活性剂、混合表面活性剂、生物表面活性剂强化植物修复PAHs污染土壤，试图为发展有机污染土壤的表面活性剂增效植物修复技术提供依据。

5.4.1 非离子表面活性剂增强植物吸收PAHs的作用及机制

表面活性剂增强植物吸收积累有机污染物，特别能促进植物根系分泌物的产生，进而增强微生物降解有机污染物，由此强化植物修复有机污染土壤。

1. Tween80对黑麦草生长的影响

表5-10给出了不同Tween80浓度下，生长288 h后黑麦草和红三叶的生物量。供试时间内，黑麦草和红三叶生物量呈指数增加。如生长288 h后，黑麦草茎叶从38.43 mg/株增至180.3 mg/株，根则增加5.45倍。培养液中Tween80浓度为0～105.6 mg/L时，288 h处理后黑麦草根和茎叶生物量分别为49.41～57.90 mg/株和173.6～191.0 mg/株；红三叶根和茎叶生物量为31.33～35.43 mg/株和138.7～153.3 mg/株。但不同Tween80浓度处理的茎叶(或根)生物量间没有显著性差异($p<0.05$)。实验过程中，Tween80对黑麦草生长没有表观胁迫或毒害效应。

表5-10 288 h时不同浓度Tween80处理的黑麦草和红三叶生物量(mg/株，干重计)

Tween80浓度/(mg/L)	黑麦草		红三叶	
	根	茎叶	根	茎叶
0	55.60	180.3	32.62	144.7
3.3	57.90	188.3	31.85	138.7
6.6	51.43	173.6	33.18	149.2
13.2	56.63	191.0	35.43	153.3
39.6	49.41	183.0	30.61	140.6
105.6	52.29	174.6	31.33	148.8

2. 黑麦草和红三叶对菲和芘的吸收行为

无 Tween80 时不同时间黑麦草和红三叶根及茎叶中菲、芘的含量分别见表 5-11 和图 5-41。溶液中菲和芘的起始浓度为 1.0 mg/L 和 0.12 mg/L，0～288 h 内，根和茎叶中菲、芘含量先迅速增加，随后逐渐降低；约 24～48 h 时，黑麦草根和茎叶中菲、芘的含量达到最大，根中菲、芘含量为 100.7 mg/kg 和 31.41 mg/kg，茎叶中菲、芘含量为 2.861 mg/kg 和 0.303 mg/kg；96～168 h 内，红三叶根和茎叶中菲、芘达到最大值。另外，根中菲、芘的含量明显高于茎叶。

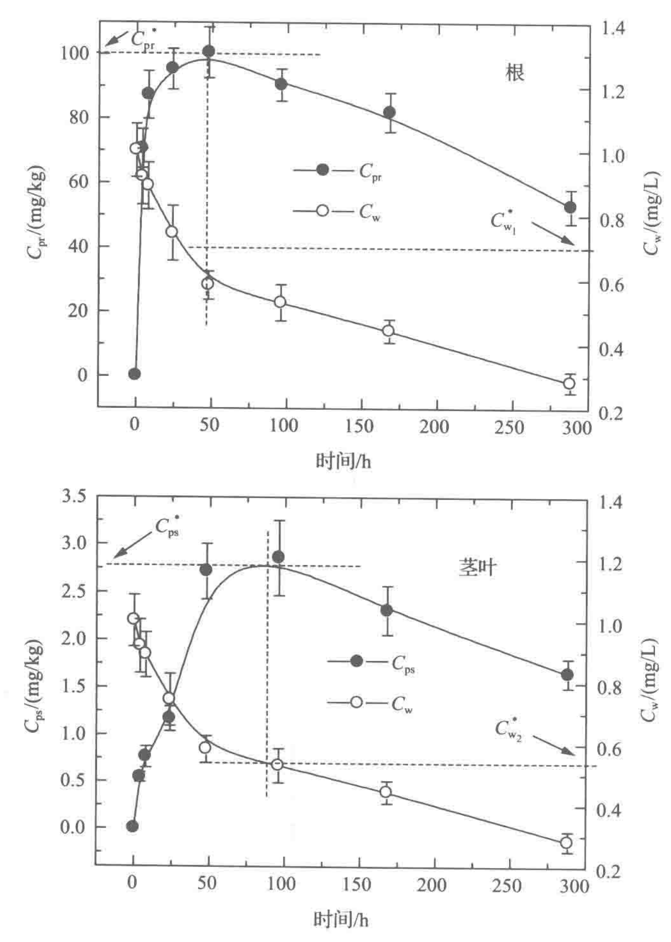


图 5-41　黑麦草对溶液中菲的吸收与时间的关系曲线

C_{pr} 和 C_{ps} 分别为根和茎叶的菲含量；C_w 为溶液的菲含量；RCFs $=C_{pr}^*/C_{w_1}^*$；SCFs $=C_{ps}^*/C_{w_2}^*$

黑麦草和红三叶中菲、芘含量下降与植物吸收、代谢速率和植物的生长稀释作用有关。在实验起始阶段，溶液中菲和芘浓度高，植物吸收速率快，且植物生物长

表 5-11 不同时间黑麦草和红三叶根及茎叶中菲、芘的含量(mg/kg)

时间/h	红三叶根		红三叶茎叶		黑麦草根		黑麦草茎叶	
	菲	芘	菲	芘	菲	芘	菲	芘
4	22.30	4.203	1.947	0.226	70.55	23.54	0.542	0.075
8	40.68	17.07	2.131	0.291	87.33	26.25	0.761	0.123
24	185.4	30.90	3.867	0.328	95.40	31.41	1.170	0.151
48	346.4	49.07	4.683	0.375	100.7	30.40	2.717	0.303
96	444.6	58.03	4.925	0.454	90.54	22.35	2.861	0.221
168	453.5	58.37	4.793	0.466	82.14	20.87	2.314	0.194
288	371.8	43.37	3.262	0.335	52.97	16.17	1.654	0.159
PCFs	1011	1223	10.17	10.00	155.6	329.8	5.130	3.350

较慢;例如,0～48 h黑麦草根和茎叶生物量分别由8.26 mg/株增至15.46 mg/株和由38.45增至51.53 mg/株;植物中菲和芘含量迅速升高。随后植物生物量增长很快,生长稀释效应明显,植物中菲和芘含量下降。

绘制了黑麦草和红三叶对溶液中菲或芘的积累量(积累量=植物中菲或芘含量×植物生物量)与时间的关系曲线,如图5-42和图5-43所示。0～288 h植物根和茎叶中菲、芘浓度先升高后降低,但由于植物生物量增长很快,两种植物根和茎叶对菲、芘的积累量一直增大;对照图5-41和图5-42可得,红三叶根和茎叶生物量小于黑麦草(表5-10),但其根和茎叶中菲、芘含量相对较高,红三叶对菲和芘的积累量要明显大于黑麦草。

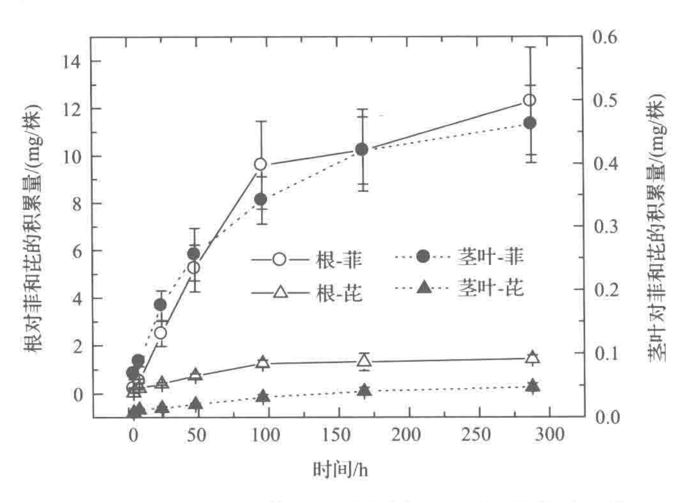


图5-42 黑麦草对菲和芘的积累量与时间的关系曲线

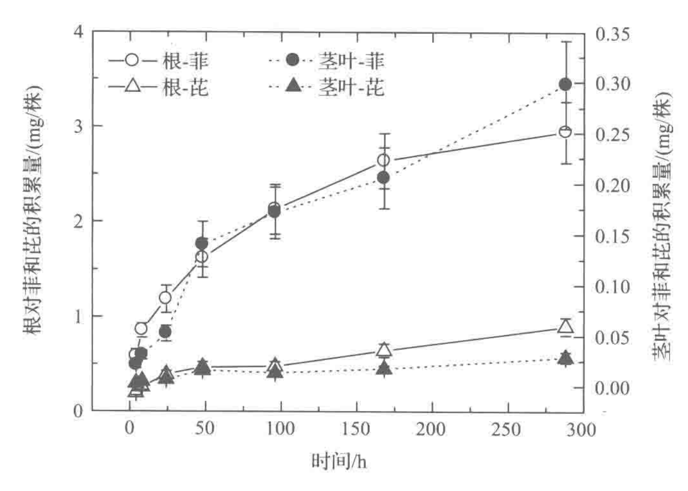


图 5-43　红三叶对菲和芘的积累量与时间的关系曲线

植物富集系数(plant concentration factors, PCFs)可反映黑麦草和红三叶对溶液中菲、芘的富集能力。它是指植物体中菲和芘含量最大,即 $dC_p/dt=0$ 时的 C_p/C_w 值,式中,C_p 为根或茎叶中菲和芘的含量(mg/kg,以干重计);C_w 为水中浓度(mg/L),见图 5-41。结果表明,黑麦草根对菲和芘的富集系数为 155.6 mL/g 和 329.8 mL/g,茎叶富集系数为 5.130 mL/g 和 3.350 mL/g;红三叶根对菲和芘的富集系数为 1011 mL/g 和 1223 mL/g,茎叶富集系数为 10.17 mL/g 和10.00 mL/g。黑麦草和红三叶对芘的根系富集系数要远大于菲。以往研究表明,根系富集系数与有机污染物的水溶解度负相关,而与 K_{ow} 呈正相关。另外,两种植物对菲和芘的根系富集系数要比茎叶富集系数大 30～122 倍,表明根系吸收的菲和芘向茎叶的传输作用明显受到限制。

为进一步说明植物对有机污染物的传输作用,计算了植物对菲和芘的传输系数(TFs),TFs 值等于茎叶富集系数与根系富集系数的比值。黑麦草和红三叶对菲的 TFs 分别为 0.033 和 0.010,芘的 TFs 为 0.010 和 0.008;因菲的 K_{ow} 小,在根向茎叶传输过程中,较少分配到植物有机组织特别是脂肪中,即植物对溶液中菲的传输能力较强。

3. Tween80 对黑麦草和红三叶吸收菲和芘的影响

1) 表面活性剂对根吸收菲和芘的影响

Tween80 对根吸收积累菲和芘的影响与其浓度有关。Tween80 浓度为0 mg/L、6.6 mg/L 和 39.6 mg/L 时,黑麦草根中菲和芘含量与时间关系曲线见图 5-44。Tween80 存在下,0～288 h 黑麦草根中菲和芘含量也先升高后降低,红三叶有相同的趋势。Tween80 浓度为 6.6 mg/L 时,明显促进了根吸收菲和芘;Tween80 浓

度为 39.6 mg/L 时则促进根吸收菲，但抑制根对芘的吸收。图 5-45 为 288 h 处理后黑麦草和红三叶根中菲和芘的含量与 Tween80 浓度的关系曲线。溶液中 Tween80 浓度由 0 升至 6.6 mg/L 时，黑麦草和红三叶根中菲和芘的含量快速增大；Tween80 浓度 6.6～105.6 mg/L 时，根中菲和芘的含量趋于降低，其中以芘更为明显，黑麦草根中菲和芘的含量分别下降 51.43%和 86.91%，红三叶根中菲和芘则下降 33.58%和 48.19%。浓度为 6.6 mg/L 时，根中菲和芘的含量最高，黑麦草和红三叶根中菲含量分别是对照的 168.4%和 122.8%，芘含量则为对照的 144.6%和 123.6%。

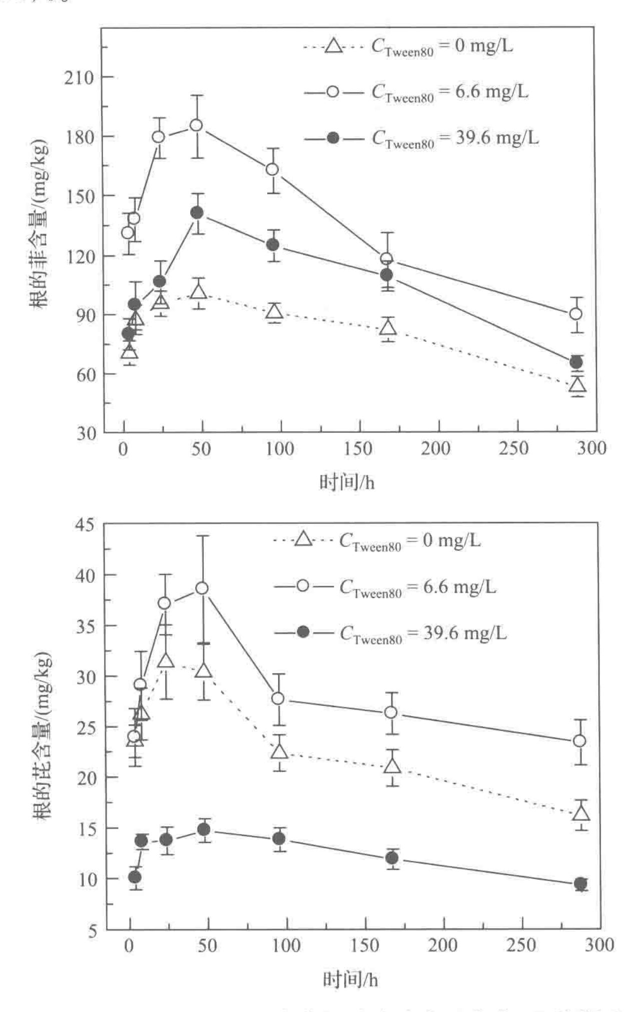


图 5-44　Tween80 对黑麦草根从溶液中吸收菲、芘的影响

不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶对溶液中菲、芘的根系富集系数，见表 5-12。随 Tween80 浓度升高，植物根对菲和芘的富集系数均呈先增大后减小的

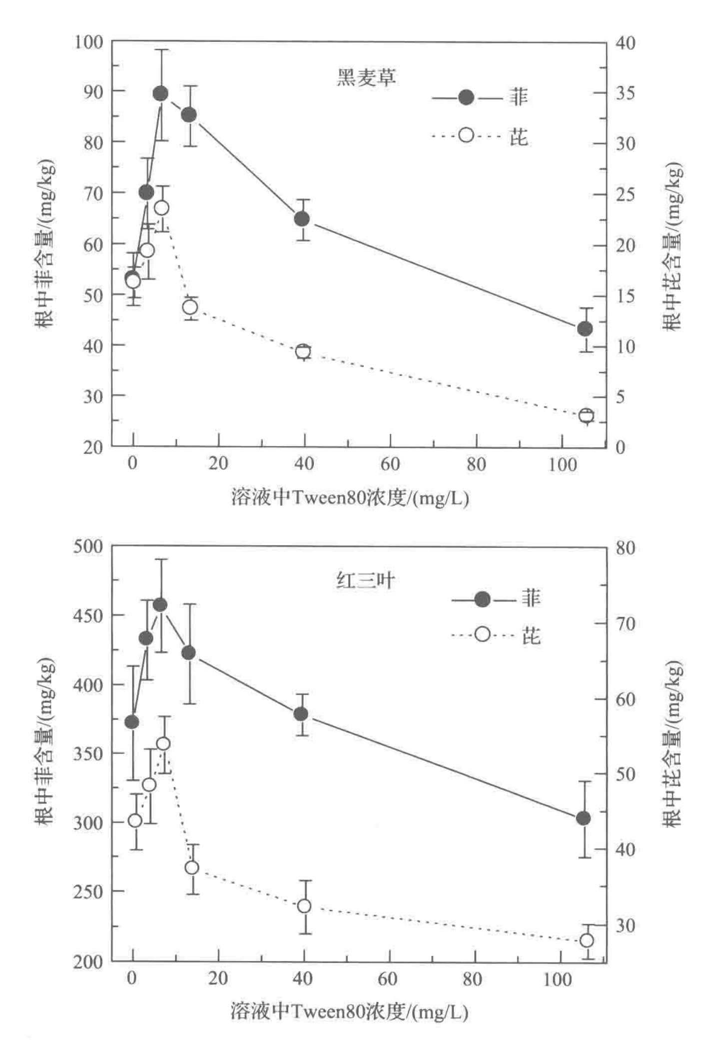


图 5-45　288 h 时黑麦草和红三叶根中菲、芘含量与 Tween80 浓度的关系曲线

表 5-12　不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶对菲、芘的根系富集系数(mL/g)

Tween80 浓度/(mg/L)	红三叶		黑麦草	
	菲	芘	菲	芘
0	1011	1223	155.6	329.8
3.3	1179	1614	210.0	388.2
6.6	1173	1909	274.2	431.0
13.2	1022	1444	254.0	239.8
39.6	781.0	821.1	192.9	154.3

变化趋势。低浓度 Tween80 明显增大了植物对菲和芘的根系富集系数；Tween80 浓度过高，根系富集系数则比对照低。Tween80 浓度为 6.6 mg/L 时，根系富集系数最大，黑麦草和红三叶对菲的根系富集系数分别是对照的 176.2%和 116.0%，对芘的根系富集系数则为对照的 130.7%和 156.1%。

不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶对溶液中菲和芘的积累量见表 5-13。Tween80 浓度由 0 升至 6.6 mg/L 时，根对菲和芘的积累量增大；Tween80 浓度 6.6～105.6 mg/L 时，根积累量则逐渐降低；浓度为 6.6 mg/L 时，根对菲和芘的积累量最大，黑麦草和红三叶根对菲的积累量分别是对照的 155.8%和 124.9%，对芘的积累量为对照的 133.7%和 125.7%。Tween80 浓度过高，则抑制了根对菲和芘的积累，如 Tween80 浓度为 105.6 mg/L 时，红三叶根对菲和芘积累量比对照降低了 21.67%和 38.52%，黑麦草根则降低了 23.06%和 82.20%。

表 5-13　不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶根对菲、芘的积累量(μg/株)

Tween80 浓度/(mg/L)	红三叶		黑麦草	
	菲	芘	菲	芘
0	12.13	1.415	2.945	0.899
3.3	13.77	1.533	4.042	1.112
6.6	15.15	1.778	4.588	1.202
13.2	14.96	1.314	4.816	0.772
39.6	11.58	0.984	3.199	0.460
105.6	9.501	0.870	2.266	0.160

综上所述，低浓度 Tween80 能促进黑麦草和红三叶根吸收积累菲和芘，高浓度则抑制吸收积累。

植物吸收积累有机污染物的量与其脂肪含量有关。Chiou 等[14]指出，植物根对水溶性有机物的吸收主要取决于根含水量，对脂溶性有机物($\log K_{ow}>3$)的吸收则取决于植物的脂肪含量。红三叶和黑麦草根的脂肪含量分别为 0.807%和 0.293%，尽管红三叶生物量比黑麦草要低，但红三叶根中菲和芘的含量、根系富集系数和根积累量均高于黑麦草。

Tween80 对黑麦草和红三叶根生物量没有显著影响，对根吸收菲和芘的作用主要来自根/水界面分配的影响，并与溶液中菲和芘的存在形态有关。Ryan 等[50]指出，植物对溶液中有机化合物的吸收过程包括其在水-植物根、根-蒸腾流、蒸腾流-茎叶间一系列连续分配过程。Briggs 等[51]发现根系富集系数随 K_{ow} 增大而增大；当有机化合物的 $\log K_{ow}>3$ 时，浸软的根(无生命活性)对有机化合物的吸附作用与活根的根系富集系数呈显著正相关；表明非极性有机化合物在根/水界面的分配是根吸收的关键。

培养液中 Tween80 浓度较低时,可在根表面形成吸附膜,进一步吸附溶液中菲和芘,促进植物根吸收菲和芘;随溶液中 Tween80 浓度增大,当超过其临界胶束浓度(水溶液中 Tween80 的 CMC 为 13.2 mg/L)后,溶液中胶束对 PAHs 的分配作用抑制根的吸附,进而抑制根吸收积累溶液中的菲和芘。另一方面,表面活性剂胶束对芘的分配作用高于菲,使芘更易进入溶液胶束相中,根中芘含量下降更为明显。另外,由于胶束直径和体积较大,胶束相中有机污染物被根吸附后也难以进入根内部,即胶束相中有机污染物的植物可利用性低。

2) 表面活性剂对茎叶吸收菲和芘的影响

黑麦草和红三叶茎叶中菲和芘含量与 Tween80 浓度的关系见图 5-46。不同 Tween80 浓度下茎叶对菲、芘的富集系数和积累量分别见表 5-14 和表 5-15。结果

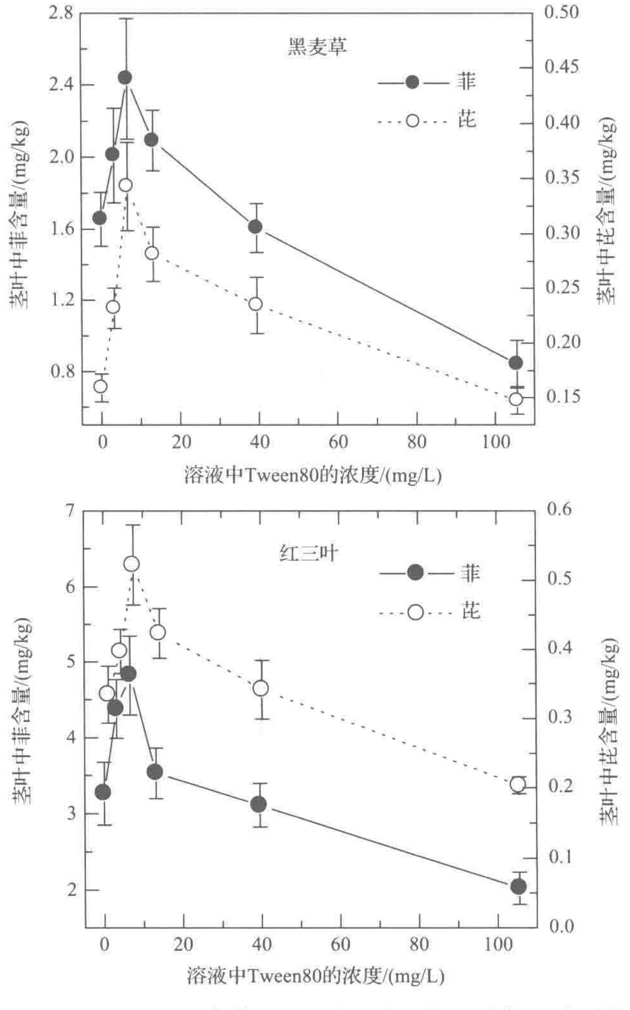


图 5-46　Tween80 对黑麦草和红三叶茎叶吸收积累菲、芘含量的影响

表明，低浓度 Tween80 可促进茎叶吸收积累菲和芘，高浓度则抑制茎叶的吸收积累。Tween80 浓度为 6.6 mg/L 时，对茎叶富集菲和芘的促进作用最强，黑麦草和红三叶茎叶中菲和芘含量、富集系数、积累量为对照的 140%～216%。

表 5-14　不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶对菲、芘的茎叶富集系数

Tween80 浓度/(mg/L)	红三叶		黑麦草	
	菲	芘	菲	芘
0	10.17	10.00	5.130	3.351
3.3	14.51	11.79	5.989	5.003
6.6	14.25	15.46	7.967	5.419
13.2	10.59	15.89	6.129	4.832
39.6	8.547	11.05	5.071	3.901

表 5-15　不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶茎叶对菲、芘的积累量(μg/株)

Tween80 浓度/(mg/L)	红三叶		黑麦草	
	菲	芘	菲	芘
0	0.472	0.048	0.298	0.029
3.3	0.607	0.055	0.378	0.044
6.6	0.720	0.078	0.423	0.060
13.2	0.541	0.065	0.400	0.054
39.6	0.437	0.048	0.294	0.043
105.6	0.301	0.030	0.147	0.026

研究了植物吸收、传输 PAHs 的作用机制。假设茎叶中菲和芘来自环境空气，且菲和芘从溶液表面挥发后瞬间分布均匀，那么不同处理茎叶中菲和芘含量应与对照植物茎叶中菲和芘含量相等。但实验发现，不同处理茎叶中菲和芘含量差别很大，尽管茎叶可吸收挥发到空气中的菲和芘，如 288 h 时对照黑麦草茎叶(CK_0)中菲和芘含量分别为 0.081 mg/kg 和 0.021 mg/kg，红三叶茎叶 CK_0 中菲和芘含量为 0.072 mg/kg 和 0.029 mg/kg，远小于生长在菲和芘处理培养液的茎叶菲和芘含量(图 5-46)。由此，假设环境空气中菲和芘分布并不一致，它们从溶液中挥发后在环境空气中分布是缓慢的过程；挥发越快，植物生长环境空气中浓度会越高，茎叶吸收应该越多。研究表明，溶液中表面活性剂浓度越高，挥发性或半挥发性有机污染物挥发越慢，环境空气中浓度越低。作为半挥发性有机污染物，菲和芘从溶液中挥发速率应随 Tween80 浓度提高而降低。由此，生长在高浓度 Tween80 培养液的茎叶中菲和芘的含量应相应较低。然而，实验结果并非如此(图 5-46、表 5-14 和表 5-15)。综上所述，茎叶中菲和芘主要来自根的吸收和传输。Tween80 对茎叶吸收的影响与对根吸收菲和芘的影响趋势基本一致，说明

Tween80 对茎叶吸收菲和芘的影响主要来自根中浓度梯度的变化。

3）表面活性剂对植物传输菲和芘的影响

计算了黑麦草和红三叶对菲、芘的传输系数（TFs，见表 5-16）。研究表明，溶液中 $\log K_{ow}$约为 4.5 的有机污染物被根吸收后向茎叶的传输作用最强，最有可能在茎和叶中积累。菲和芘的 $\log K_{ow}$分别为 4.46 和 4.88，植物对它们的传输作用比较明显。在根吸收后向茎叶的传输过程中，菲和芘不断由植物水相分配到植物有机相，且由于芘的 K_{ow}大，有较大比例分配到植物有机组织特别是脂肪中，导致菲和芘的茎叶富集系数要远小于根系富集系数（表 5-12 和表 5-14），TFs 值小（菲的 TFs 值小于 0.033，芘的 TFs 值小于 0.025）。另外，随 Tween80 浓度提高，黑麦草和红三叶对芘的 TFs 值趋于增大。

表 5-16　不同 Tween80 浓度下黑麦草和红三叶对菲、芘的传输系数

Tween80 浓度/(mg/L)	红三叶		黑麦草	
	菲	芘	菲	芘
0	0.010	0.008	0.033	0.010
3.3	0.012	0.007	0.029	0.013
6.6	0.012	0.008	0.029	0.013
13.2	0.010	0.011	0.024	0.020
39.6	0.011	0.013	0.026	0.025

5.4.2　生物表面活性剂增强黑麦草吸收 PAHs 的作用及机制

人工合成的表面活性剂增效植物修复有机污染土壤，可能会产生次生污染。因此，采用表面活性剂增效修复有机污染土壤时，应考虑表面活性剂本身毒性及代谢产物的生态风险。如环境中非离子表面活性剂 Triton X-100 的降解产物中含内分泌干扰物壬基酚类化合物。生物表面活性剂主要来自微生物发酵或植物合成，因其环境友好近年来受到越来越多的关注[52-54]。以生物表面活性剂鼠李糖脂为例，研究了生物表面活性剂对黑麦草吸收积累 PAHs 的影响，为研发表面活性剂强化植物修复技术提供理论依据。单鼠李糖脂和双鼠李糖脂的结构式见图 5-47，其混合物的临界胶束浓度为 51.53 mg/L。

1. 鼠李糖脂对 PAHs 的增溶作用

鼠李糖脂溶液对菲的增溶作用如图 5-48 所示。鼠李糖脂浓度较低时，对菲的增溶能力较小，$C_{phen}=0.0344\ C_{rham}+1.0564$；鼠李糖脂浓度较高时，水溶液中菲浓度随鼠李糖脂浓度增大而迅速上升，$C_{phen}=0.0502\ C_{rham}+0.2438$，其中 C_{phen} 和 C_{rham}分别为溶液中菲和鼠李糖脂的浓度。

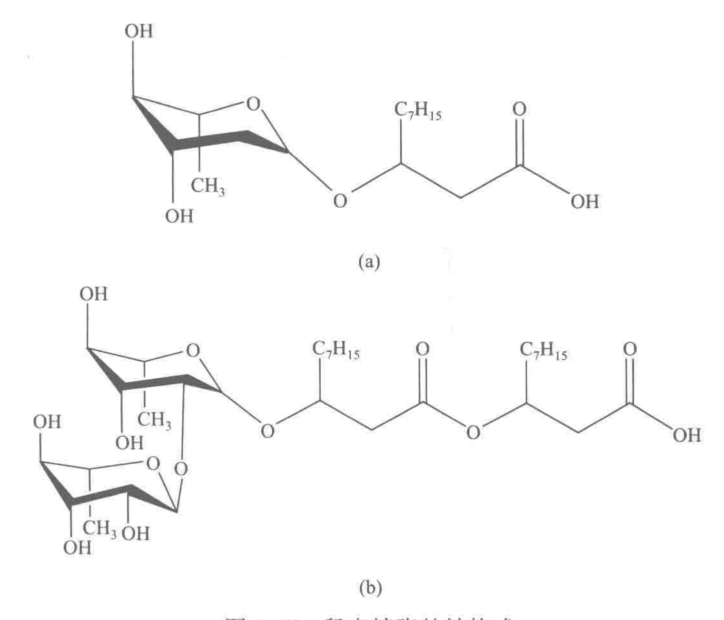


图 5-47　鼠李糖脂的结构式

(a) 单鼠李糖脂；(b) 双鼠李糖脂

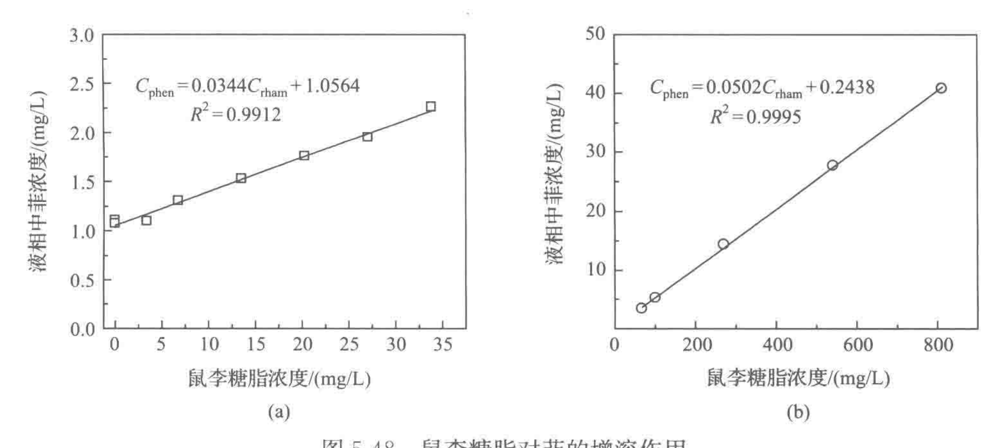


图 5-48　鼠李糖脂对菲的增溶作用

2. 鼠李糖脂对黑麦草生长的影响

鼠李糖脂对黑麦草生长有显著的影响，见图 5-49。在浓度相对较低(<25.77 mg/L，约 0.5 CMC)时，黑麦草生物量随鼠李糖脂浓度的增大而增加，且在 6.44 mg/L 时达到最大。此时，黑麦草茎叶和根的重量分别为 30.9 g 和 4.07 g，显著高于无鼠李糖脂时的 19.4 g 和 2.52 g。当鼠李糖脂浓度进一步增大，黑麦草的生物量开始下降，但在受试的最高浓度 51.53 mg/L 时仍高于对照组的生物量。增加

植物细胞膜的通透性及吸收营养物质，可能是鼠李糖脂促进黑麦草生长的原因。此外，在实验所用的浓度范围内，菲、芘对黑麦草生长没有显著的影响。

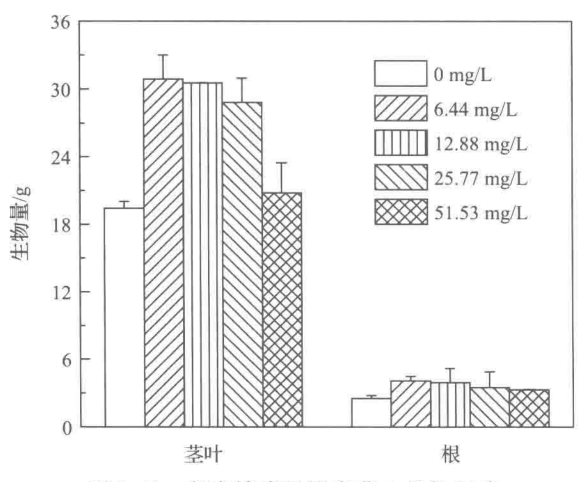
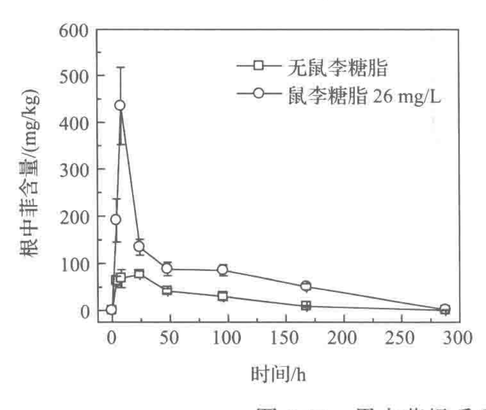


图 5-49　鼠李糖脂对黑麦草生长的影响

3. 鼠李糖脂对黑麦草吸收 PAHs 的影响

Dietz 和 Schnoor[55]指出，土壤溶液中的有机污染物首先会吸附在植物根系上，然后被植物吸收、传输、代谢或挥发向空气。在 0.5 CMC(25.77 mg/L)鼠李糖脂营养液以及无鼠李糖脂的空白营养液中黑麦草吸收 PAHs 的动力学过程见图 5-50。无鼠李糖脂时，黑麦草根中菲和芘的含量在最初的若干个小时内迅速上升。根中菲含量在 24 h 内达到最大值，芘含量则在 4 h 时达到最大值。黑麦草根中菲和芘的最大含量分别为(77.1±6.87) mg/kg 和(158±22.4) mg/kg。鼠李糖脂存在时，根中菲和芘含量达到最大值所需时间分别为 8 h 和 4 h，此时菲和芘含量为(435±82.7) mg/kg 和(380±108) mg/kg，分别是空白营养液中菲、芘最



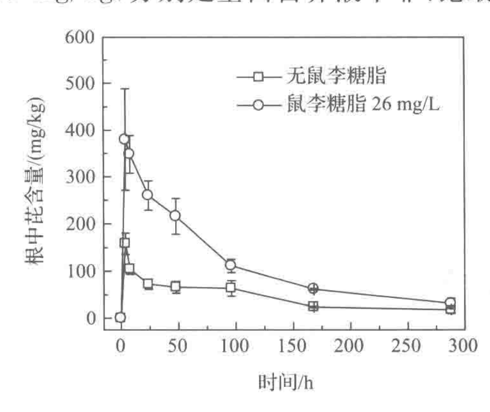
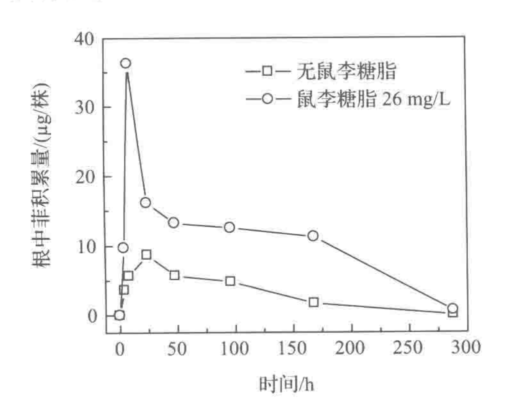


图 5-50　黑麦草根系吸收菲和芘的动力学过程

大含量的6.38倍和2.40倍。因此,鼠李糖脂加快了黑麦草根系吸收PAHs,且增强了黑麦草根系吸收PAHs的能力。

黑麦草根系积累PAHs的量随时间的变化见图5-51。黑麦草根系中菲和芘的积累量随时间的变化趋势为先迅速增大后逐渐减小。一定时间后根中菲的积累量不断减少,可能是生长稀释和代谢共同作用的结果;对芘而言,一定时间后虽然根中芘含量降低,但积累量基本保持不变,因此根中芘含量随时间延长而降低的主要原因是生长稀释作用,黑麦草对其代谢较弱。



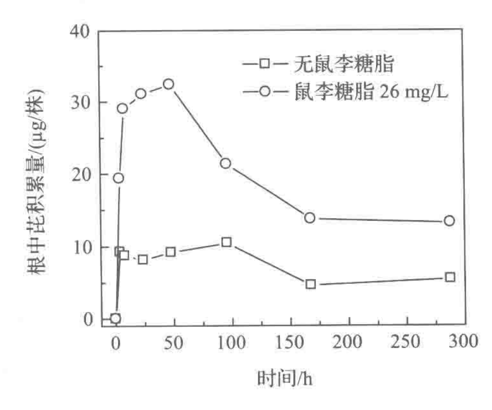


图5-51　黑麦草根系积累菲和芘的动力学过程

一定浓度的鼠李糖脂能促进黑麦草吸收PAHs。图5-52为288 h时黑麦草根系中菲和芘的含量与鼠李糖脂浓度的关系。结果表明,黑麦草根系中PAHs含量随鼠李糖脂浓度的增加呈先增加后降低的趋势,在鼠李糖脂浓度为25.77 mg/L(约0.5 CMC)时达到最大。此时,黑麦草根系中菲和芘含量分别为1.94 mg/kg和31.3 mg/kg,分别是对照的9.07倍和1.98倍。随鼠李糖脂浓度进一步增加,黑麦草根系中菲和芘含量则开始降低。综上所述,鼠李糖脂对黑麦草根系吸收PAHs的影响,表现为较低浓度(<0.5 CMC)时,促进黑麦草根系吸收PAHs,而较高浓度(>0.5 CMC)时,则抑制其吸收PAHs。

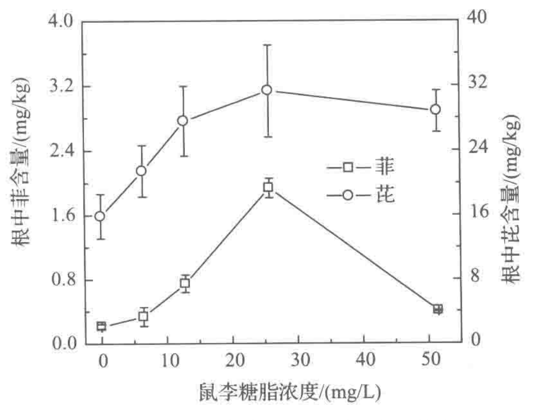


图5-52　鼠李糖脂对黑麦草根系吸收PAHs的影响

培养288 h后黑麦草茎叶中菲和芘含量与鼠李糖脂浓度的关系图5-53。结果表明,鼠李糖脂浓度低于CMC(51.53 mg/L)时,黑麦草茎叶中菲和芘含量没有显

著的差异。有研究指出，亲水性强的有机污染物($\log K_{ow}<1$)由于无法在根系表面牢固吸附，难以穿越植物细胞膜，在植物体内传输能力较弱；而疏水性强的有机污染物($\log K_{ow}>3.5$)由于其与根系强烈吸附，迁移能力也较弱。菲和芘的 $\log K_{ow}$ 分别为 4.46 和 4.88，极易被黑麦草根系吸附/吸收并滞留在根系，几乎不能传输到茎叶中去，导致黑麦草根系中菲和芘含量不随鼠李糖脂浓度的变化而变化。

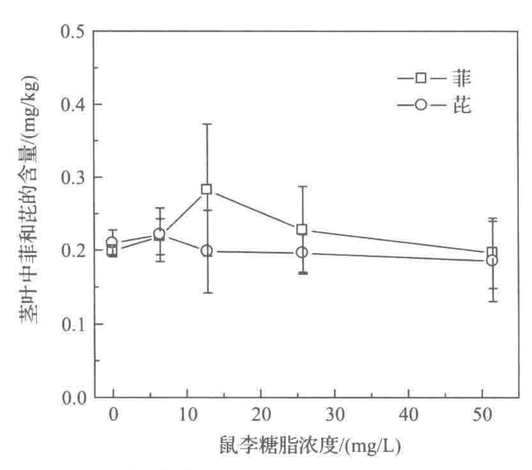


图 5-53　鼠李糖脂对黑麦草茎叶吸收 PAHs 的影响

5.4.3　混合表面活性剂增强黑麦草吸收 PAHs 及影响因素

混合表面活性剂能协同增溶-洗脱土壤有机污染物，如混合表面活性剂能促进植物吸收积累有机污染物，同时增强土著微生物降解有机污染物，那么混合表面活性剂能强化植物修复有机污染土壤。为此，以 SDBS-Tween80 为阴-非离子混合表面活性剂的代表，系统研究其对黑麦草吸收 PAHs 的影响及作用机制。

1. SDBS-Tween80 对黑麦草吸收 PAHs 的影响

图 5-54 为 48 h 时水培体系中黑麦草生物量与 SDBS-Tween80 浓度的关系。结果表明，供试浓度范围(0～0.30 mmol/L)内，SDBS-Tween80(2：1)对黑麦草生长没有明显抑制作用，黑麦草生物量为 7.99～10.1 g/株，不同浓度处理间并没有显著性差异($p>0.05$)。Tween80 和 SDBS-Tween80(1：2、1：1)存在下，黑麦草生物量没有显著性差异($p>0.05$)。因此，在供试时间内 SDBS-Tween80 对黑麦草生长没有毒害效应。

2. SDBS-Tween80 对黑麦草吸收 PAHs 的影响

1) 对黑麦草根吸收 PAHs 的影响

图 5-55 为 48 h 时黑麦草根中苊、芴、菲、芘含量随 Tween80 浓度的变化曲线。

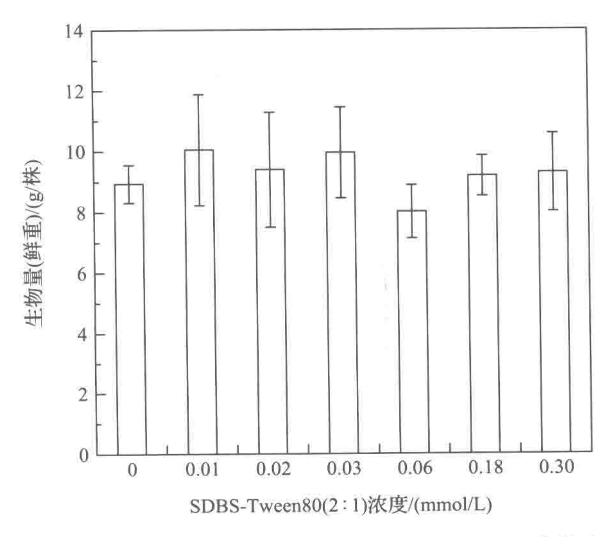


图 5-54　不同浓度 SDBS-Tween80（2∶1)处理下黑麦草的生物量

图 5-55　黑麦草根中 PAHs 含量与 Tween80 浓度的关系

供试浓度范围内，黑麦草根中 4 种 PAHs 的含量随 Tween80 浓度升高呈先增大后减小的趋势；在临界胶束浓度附近，Tween80 对黑麦草根吸收积累 PAHs 的促进作用最显著。同样，SDBS-Tween80（S-T，1∶2、1∶1、2∶1）作用下黑麦草根中 4 种 PAHs 的含量随表面活性剂浓度升高呈现相同的变化趋势，见图 5-56。

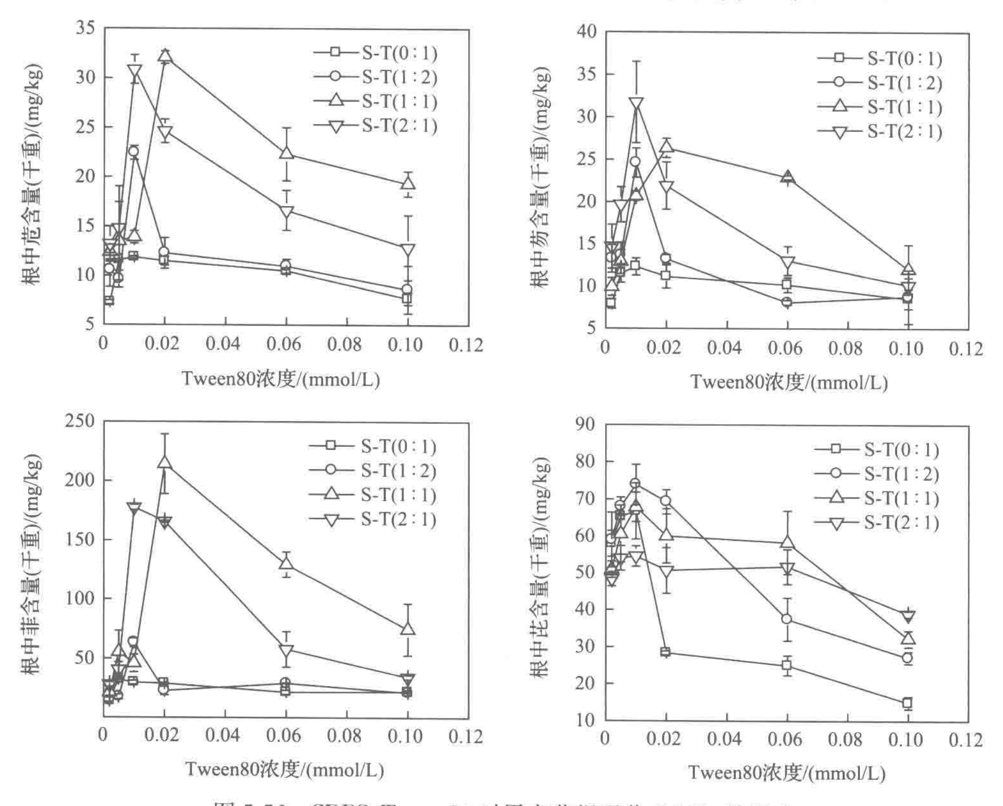


图 5-56　SDBS-Tween80 对黑麦草根吸收 PAHs 的影响

植物吸收积累非极性有机污染物是其在溶液、植物水相以及植物有机相之间一系列连续分配过程，有机污染物在根表的吸附是其吸收的前提。表面活性剂可影响 PAHs 在根表、溶液以及空气之间的迁移转化。表面活性剂浓度较低时，一定程度上抑制了溶液中 PAHs 的挥发，溶液中 PAHs 含量较空白（无表面活性剂）时高，黑麦草根中 PAHs 含量也随着升高；当表面活性剂浓度超过 CMC 后，胶束分配作用将阻碍根吸附 PAHs，导致根中含量下降。若表面活性剂对植物生长没有表观胁迫或毒害效应，那么其对根吸收有机污染物的影响主要来自对有机污染物在根/水界面分配作用的影响，与溶液中有机污染物的存在形态有关。浓度较低时，表面活性剂可在根表形成吸附膜，进一步吸附溶液中的 PAHs，促进其吸收积累。当浓度超过 CMC，表面活性剂胶束分配作用起阻碍作用，抑制根吸收积累溶液中的 PAHs。

SDBS-Tween80 混合表面活性剂组成对黑麦草根吸收积累 PAHs 有很大影响，见图 5-56。在相同 Tween80 浓度下，随混合表面活性剂体系中 SDBS 含量增大，黑麦草根中苊、芴、菲、芘含量呈先增大而后略下降的趋势；加入 SDBS 可增强黑麦草根对 PAHs 的吸收能力。例如，Tween80 浓度为 0.02 mmol/L 时，SDBS-Tween80(1∶2)、SDBS-Tween80(1∶1)、SDBS-Tween80(2∶1)混合表面活性剂处理下，黑麦草根中苊含量分别是 Tween80 的 1.19 倍、2.36 倍、1.96 倍，芴含量分别是 Tween80 的 1.07 倍、2.20 倍、2.15 倍，芘含量分别是 Tween80 的 2.44 倍、2.12 倍、1.78 倍。SDBS-Tween80 (1∶1)和 SDBS-Tween80 (2∶1)显著提高了黑麦草根积累菲的能力，其含量分别约是 Tween80 的 7.48 倍、5.79 倍。与 Tween80 相比，SDBS-Tween80 能在更大浓度范围内促进黑麦草根吸收积累溶液中的 PAHs，即溶液中加入一定量的 SDBS，可拓宽表面活性剂促进黑麦草吸收 PAHs 的浓度范围，可使有机污染土壤修复工程的操作弹性更大。

计算了不同 SDBS-Tween80(S-T)处理下黑麦草对溶液中 PAHs 的根系富集系数(表 5-17)。无表面活性剂时苊、芴、菲、芘的 RCFs 值分别为 6.02、37.6、92.4 和 918 mL/g。随表面活性剂浓度提高，黑麦草对 PAHs 的根系富集系数均呈先

表 5-17　不同浓度 SDBS-Tween80 处理下黑麦草对 PAHs 的根系富集系数

T 浓度/(mmol/L)	苊/(mL/g)				芴/(mL/g)			
	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)
0	6.018	6.018	6.018	6.018	37.60	37.60	37.60	37.60
0.002	4.960	12.97	5.912	11.42	25.61	35.54	32.14	36.86
0.005	7.475	9.197	7.194	12.10	35.57	39.45	28.33	44.48
0.010	8.252	14.03	12.40	21.94	45.33	58.10	29.96	45.95
0.020	7.010	7.495	15.30	12.21	46.05	33.75	55.60	49.56
0.060	4.985	3.943	11.36	6.623	17.35	17.74	26.31	30.31
0.100	3.734	3.638	5.969	4.531	10.66	10.88	23.14	25.92

T 浓度/(mmol/L)	菲/(mL/g)				芘/(mL/g)			
	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)
0	92.42	92.42	92.42	92.42	918.3	918.3	918.3	918.3
0.002	84.45	81.03	111.0	144.5	999.2	1016	876.7	832.2
0.005	165.9	99.30	271.0	215.1	1125	1172	1044	931.2
0.010	131.7	208.3	112.7	423.1	1151	1274	1170	940.5
0.020	112.8	69.54	434.2	357.9	489.2	1194	1035	872.8
0.060	53.02	72.32	243.5	98.61	430.3	645.0	1004	891.0
0.100	40.91	33.77	89.43	38.40	256.5	467.1	555.4	669.6

注：S 为 SDBS；T 为 Tween80

增大后减小的变化趋势;低浓度表面活性剂可促进根吸收积累 PAHs,高浓度则抑制对 PAHs 的吸收。此外,随混合表面活性剂体系中 SDBS 含量的增大,黑麦草根对苊和芴的根系富集系数增大;菲的根系富集系数显著增大,其最大值是对照处理的 14.1 倍;而芘的根系富集系数呈先增大后略有降低的趋势。因此,混合溶液中增加一定含量的 SDBS 可提高黑麦草根吸收积累 PAHs 的能力。黑麦草离体根吸附苊、芴、菲、芘的研究表明,根系对 PAHs 吸附等温线的斜率(即 K_{pl})随 PAHs 脂溶性的升高(K_{ow}增大)而增大,平衡时其在黑麦草根和溶液之间的吸附系数(K_{pl})分别为 74.2 mL/g、132 mL/g、369 mL/g、2.53×10^3 mL/g;吸附系数 K_{pl}越大,黑麦草对其积累能力越强。由表 5-17 可知,一定浓度 SDBS-Tween80(1∶1、2∶1)存在下,黑麦草根对菲的 RCFs 值大于平衡时根和溶液之间的吸附系数 K_{pl},表明表面活性剂存在下黑麦草对 PAHs 吸收不仅是分配作用,对 PAHs 在根/水之间迁移行为的影响,也不只是抑制 PAHs 的挥发改变其在溶液中的浓度。

综上所述,一定浓度及配比的 SDBS-Tween80 能够促进黑麦草根吸收溶液中的 PAHs。表面活性剂组成、浓度及有机污染物性质对黑麦草吸收 PAHs 的影响很大。不同配比表面活性剂抑制 PAHs 挥发的能力、与根表的结合能力以及形成的吸附膜对溶液中 PAHs 的吸附能力不同,导致植物根吸收积累 PAHs 有显著差异。另外,由于 PAHs 本身性质的差异,黑麦草吸收 PAHs 受表面活性剂的影响也不尽相同。由此可见,表面活性剂存在条件下,有机污染物在植物-水体系的迁移行为受诸多因素的影响,其作用机理有待更深入的研究。

2) 对黑麦草茎叶吸收 PAHs 的影响

不同处理茎叶中 PAHs 含量差别很大。茎叶可吸收挥发到空气中的 PAHs,空白处理黑麦草(CK_0,生长在无 PAHs 的培养液)茎叶中苊、芴的含量(0.978 mg/kg 和 0.796 mg/kg)远小于生长在含 PAHs 培养液的茎叶中苊、芴含量(4.49 mg/kg 和 3.42 mg/kg)。然而,生长在添加 PAHs 培养液的黑麦草茎叶中菲和芘含量与空白处理的茎叶(CK_0)中菲、芘含量(1.13 mg/kg 和 0.281 mg/kg)无明显差别。由此可见,有机污染物性质对植物茎叶吸收积累有很大影响。

假设环境空气中 PAHs 分布并不一致,PAHs 从溶液中挥发后在环境空气中扩散是缓慢的过程,那么挥发越快,植物生长的环境空气中 PAHs 浓度会越高,茎叶吸收应该越多。研究表明,溶液中表面活性剂浓度越高,挥发性或半挥发性有机污染物挥发越慢,环境空气中浓度越低。作为半挥发性有机污染物,PAHs 从溶液中挥发的速率应随表面活性剂浓度提高而降低。由此,随着表面活性剂浓度的升高,黑麦草茎叶中 PAHs 含量应该降低。然而实验结果并非如此,从图 5-57 可以发现,PAHs 可由植物根部向茎叶转运,而不同性质的 PAHs 发生转运的难易程度存在很大差异。一般认为,植物对有机污染物的吸收与其 K_{ow}成正相关。人们试图以 $\log K_{ow}$来表征有机污染物由根向茎叶转运的难易程度。Ryan 等[50]认为

$\log K_{ow}$约为4.5的有机污染物被根吸收后向茎叶的传输作用最强，最有可能在茎叶中积累；William等[56]则认为大于3.5的有机污染物较难由植物根向茎叶迁移，易在植物根部降解或与植物组织相结合；植物茎叶主要通过叶面角质层或气孔吸收气态的PAHs。因此，植物类型以及有机污染物的理化性质等因素可影响污染物的吸收转运。芘和芴由黑麦草根向茎叶转运现象明显，而菲和芘易被黑麦草根吸附，较难向茎叶转运。

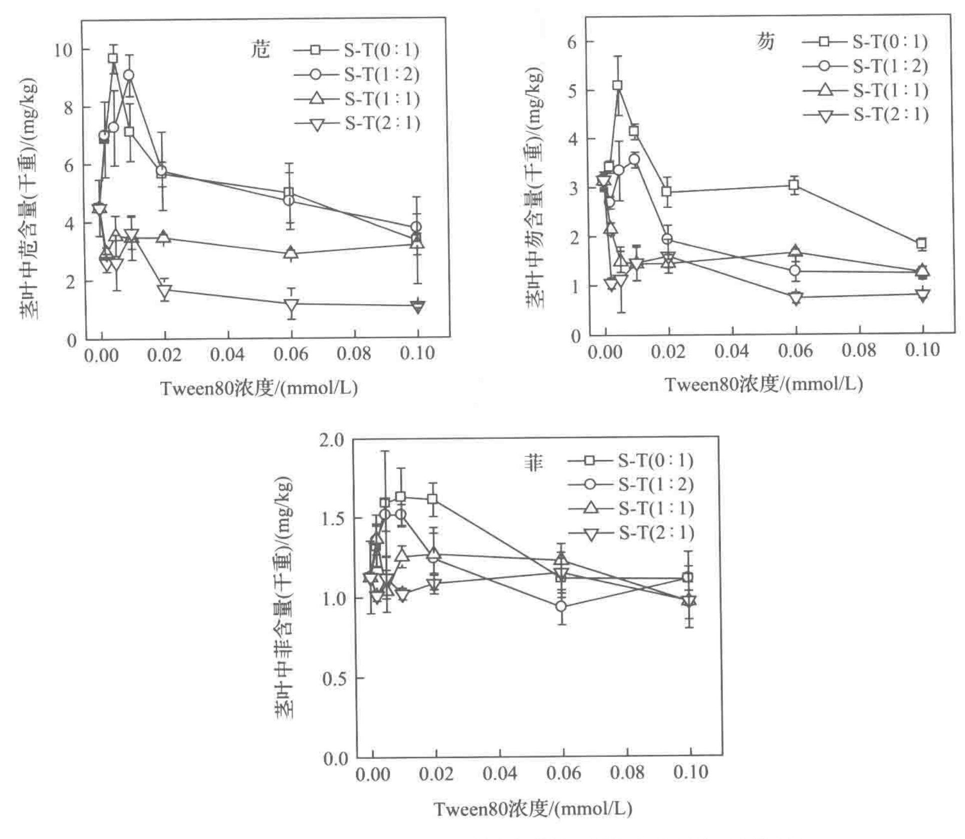


图5-57 SDBS-Tween80对黑麦草茎叶吸收PAHs的影响

图5-57为黑麦草茎叶中芘、芴、菲含量与Tween80浓度的关系，即在相同Tween80浓度下比较不同组成的混合表面活性剂对黑麦草茎叶吸收PAHs的影响。结果表明，在相同的Tween80浓度下，混合表面活性剂体系中SDBS含量越大，黑麦草茎叶中芘和芴的含量越低。SDBS-Tween80(1∶2)作用下，供试浓度范围内茎叶中芘、芴的含量随表面活性剂浓度升高先增大后减小。表面活性剂对茎叶与根吸收芘和芴的影响基本一致，说明对茎叶吸收芘和芴的影响主要来自根中芘和芴浓度的变化。不同组成及浓度SDBS-Tween80处理下茎叶对芘和芴的富集系数见表5-18。低浓度Tween80及SDBS-Tween80(1∶2)可促进茎叶吸收积

累芘和芴,高浓度 Tween80 则抑制茎叶对芘和芴的吸收。而 SDBS-Tween80(1∶1、2∶1)存在下,黑麦草茎叶中芘、芴含量以及茎叶富集系数均有不同程度的下降,即降低了茎叶吸收芘和芴的能力。一定浓度范围(0～0.02 mmol/L)内,Tween80 及 SDBS-Tween80(1∶2)促进了黑麦草茎叶对菲的吸收。而 SDBS-Tween80(1∶1、1∶2)对茎叶吸收菲无明显影响。此外,不同组成及浓度表面活性剂存在下,黑麦草茎叶中芘含量都大致相同,且与空白组茎叶中芘含量(0.281 mg/kg)一致,表明 SDBS-Tween80 对芘由黑麦草根向茎叶的转运基本没有影响。

表 5-18　不同浓度 SDBS-Tween80 存在下黑麦草对芘和芴的茎叶富集系数(mL/g)

T 浓度/(mmol/L)	芘				芴			
	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)
0	3.05	3.05	3.05	3.05	12.7	12.7	12.7	12.7
0.002	4.30	4.86	1.74	2.02	12.0	11.7	5.62	3.53
0.005	6.25	4.89	2.08	1.61	15.6	13.7	3.12	3.20
0.010	4.76	5.18	2.01	2.51	19.3	9.23	3.09	4.06
0.020	3.55	3.26	1.97	0.94	11.6	5.30	2.51	3.26
0.060	2.43	2.29	1.43	0.60	4.99	2.05	1.99	1.08
0.100	1.45	1.55	1.58	0.48	2.48	1.96	1.49	0.98

注：S 为 SDBS；T 为 Tween80

不同表面活性处理下黑麦草对芘和芴的传输系数(TFs)见表 5-19。结果表明,芘比芴更易发生转运。随混合表面活性剂体系中 SDBS 含量增大,黑麦草根中芘和芴含量增大,但由根向茎叶转运的能力却减弱。

表 5-19　不同浓度 SDBS-Tween80 存在下黑麦草对芘和芴的传输系数

T 浓度/(mmol/L)	芘				芴			
	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)	T	S-T(1∶2)	S-T(1∶1)	S-T(2∶1)
0	0.40	0.40	0.40	0.40	0.21	0.21	0.21	0.21
0.002	0.74	0.45	0.20	0.11	0.36	0.18	0.11	0.02
0.005	0.75	0.46	0.20	0.08	0.37	0.26	0.05	0.02
0.010	0.50	0.33	0.12	0.08	0.28	0.12	0.05	0.02
0.020	0.42	0.36	0.09	0.03	0.18	0.09	0.02	0.03
0.060	0.39	0.46	0.08	0.02	0.21	0.04	0.04	0.01
0.100	0.27	0.32	0.18	0.01	0.13	0.05	0.02	0.01

注：S 为 SDBS；T 为 Tween80

综上所述,芘和芴在植物体内转运现象明显,菲和芘则无明显转运现象。表面活性剂改变了 PAHs 在植物体内的转运能力。通常认为表面活性剂可在根表形

成吸附膜,进一步吸附溶液中的有机污染物。不同类型表面活性剂与根表的结合能力以及形成的吸附膜对溶液中有机污染物的吸附能力不同,导致植物吸收积累以及转运有机污染物能力的显著差异。由此推测,随着混合表面活性剂体系中SDBS含量增加,在植物根表形成的吸附膜对芘和芴的结合能力增强,抑制了芘和芴向茎叶的传输;当表面活性剂浓度超过其临界胶束浓度后,胶束相有机污染物的生物可利用性较低,且SDBS-Tween80混合胶束可能比单一Tween80胶束更难发生跨膜转运,两方面因素叠加导致SDBS降低了黑麦草根对芘和芴的转运能力。此外,一定浓度范围内,混合表面活性剂体系中Tween80含量较高时(SDBS与Tween80摩尔比为0∶1、1∶2)促进了黑麦草对菲的吸收转运。

5.4.4 表面活性剂强化植物修复PAHs污染土壤

以PAHs为代表,研究了常见阴离子(SDS)、阳离子(CTMAB)以及非离子(Brij35和Tween80)表面活性剂增效植物修复(surfactant-enhanced phytoremediation,SEPR)有机污染土壤的作用及机制。

研究表明,供试Tween80浓度范围内(0~3000 mg/kg),经50天生长,黑麦草根和茎叶生物量分别为506.7~551.2 mg/株和1462~1637 mg/株(湿重计);根或茎叶生物量在不同Tween80浓度处理间并没有显著性差异($p>0.05$)。同样,苜蓿草根或茎叶的生物量未随Tween80浓度升高而表现出显著性差异($p>0.05$)。在0~50天内,Tween80对黑麦草和苜蓿草生长没有表观胁迫或毒害效应。Brij35、SDS和CTMAB对植物生长的影响趋势相仿;浓度低时,对黑麦草生物量没有显著影响;但浓度高时(Brij35≥1500 mg/kg,SDS≥500 mg/kg,CTMAB≥300 mg/kg),对黑麦草生长有明显抑制作用,生物量比无表面活性剂对照显著降低,其中CTMAB对植物生长的抑制作用最强,其次为SDS,相同浓度下Brij35的抑制作用最弱;如浓度为3000 mg/kg时,Brij35、SDS和CTMAB存在下黑麦草根生物量分别为367.7 mg/株、146.0 mg/株、99.8 mg/株,茎叶生物量为1042 mg/株、329.3 mg/株、248.6 mg/株,而无表面活性剂对照处理的根和茎叶生物量则为547.8 mg/株和1637mg/株。除生物量减小外,高浓度Brij35对植物生长没有其他表观胁迫和毒害效应;而SDS和CTMAB浓度高时,植物叶片卷曲,叶尖焦黄,有明显毒害症状。上述三种表面活性剂对苜蓿草生长的影响与黑麦草相类似。

表面活性剂增效植物修复是利用表面活性剂对土壤吸附态有机污染物的增溶-洗脱作用和对植物/微生物可利用性的影响,特别是促进植物根系分泌物的产生,并增强微生物的降解,由此提高植物修复的效率。适宜的表面活性剂应能强化植物修复有机污染土壤,对植物以及土壤微生态无害。因此,高浓度SDS或CTMAB不适用作植物修复的增效试剂。

表5-20列出了26天时不同处理土壤中芘的残留浓度和降解率。显然,有无

表面活性剂存在下种植黑麦草土壤中芘残留浓度均低于相应的无植物对照土壤，去除率高于后者，表明植物对土壤中芘的降解有明显贡献。另外，1000 mg/kg Tween 80、Brij35 或 CTMAB 存在下，黑麦草土壤中芘的残留浓度明显比无表面活性剂时低，即 1000 mg/kg Tween 80、Brij35 或 CTMAB 提高了黑麦草修复芘污染土壤的效率；而施加 1000 mg/kg SDS 时，26 天后种植黑麦草的土壤中芘残留浓度要比无表面活性剂对照高 73.32%。

表 5-20 26 天时不同处理土壤中芘的残留浓度和去除率

表面活性剂	黑麦草土壤		无植物对照土壤	
	C_s/(mg/kg)	A/%	C_s/(mg/kg)	A/%
无	30.63	70.86	36.73	65.05
Tween80=1000 mg/kg	17.46	83.39	38.04	63.81
Brij35=1000 mg/kg	24.15	77.02	31.86	69.69
SDS=1000 mg/kg	53.09	49.49	58.98	43.91
CTMAB=1000 mg/kg	25.81	75.44		

注：C_s和 A 分别为 26 天时土壤中芘浓度和去除率

图 5-58 为 26 天和 50 天时 Tween 80 施入量与土壤中芘残留浓度的关系曲线。随 Tween 80 浓度由 0 升至 3000 mg/kg，种植黑麦草或苜蓿草的土壤中芘残留浓度均呈降低—升高—再降低的变化趋势。50 天后，Tween 80 浓度 0～3000 mg/kg 内，种植黑麦草土壤中芘的去除率为 88.30%～96.47%，种植苜蓿土壤中芘去除率为 89.35%～95.67%。显然，施加少量的 Tween 80(≤1000 mg/kg)，能显著提高黑麦草和苜蓿草修复芘污染土壤的效率；如施加 600 mg/kg Tween 80，50 天后种植黑麦草和苜蓿草的土壤中芘的去除率分别为 96.47%和 95.67%，残留浓度为 3.71 mg/kg 和 4.55 mg/kg，分别比对照降低了 54.31%和 58.60%。

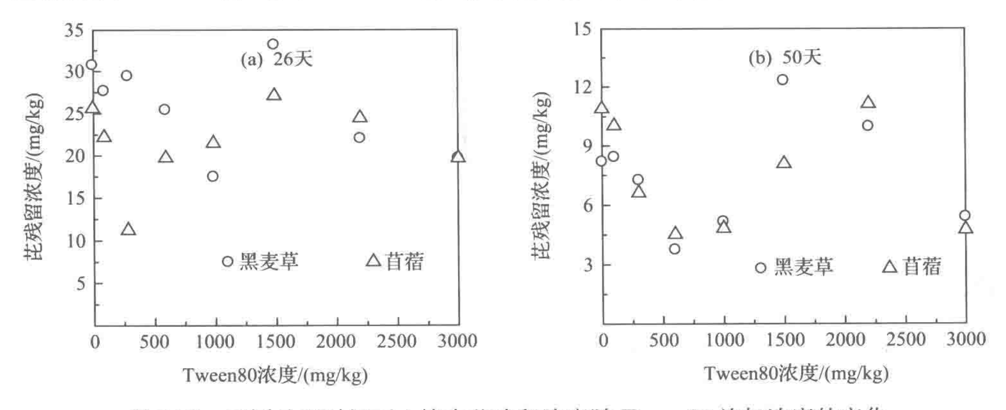


图 5-58 不同处理时间下土壤中芘残留浓度随 Tween80 施加浓度的变化

Tween 80 浓度>2200 mg/kg 时，可增强植物修复芘污染土壤的效率；但大量施用 Tween 80，不仅增大修复成本，还可能对土壤的物理化学和生物学性质产生负面影响。

Brij35 对黑麦草或苜蓿草修复芘污染土壤的效率如图 5-59 所示。随 Brij35 浓度提高(0～3000 mg/kg)，土壤芘的残留浓度先降低后升高。50 天时，种植黑麦草和苜蓿土壤中芘的去除率均高于 83.0%。Brij35 浓度≤600 mg/kg 时，明显增强了两种植物修复芘污染土壤的效率，如 Brij35 浓度为 300 mg/kg 时，50 天后种植黑麦草和苜蓿草的土壤中芘的去除率分别为 97.84%和 97.81%，残留浓度为 2.28 mg/kg 和 2.30 mg/kg，远小于对照(分别为 8.12 mg/kg 和 10.99 mg/kg)；当浓度>1500 mg/kg 时，Brij35 则降低了植物修复芘污染土壤的效率，随 Brij35 浓度提高，土壤中芘残留浓度增大，植物修复效率降低。

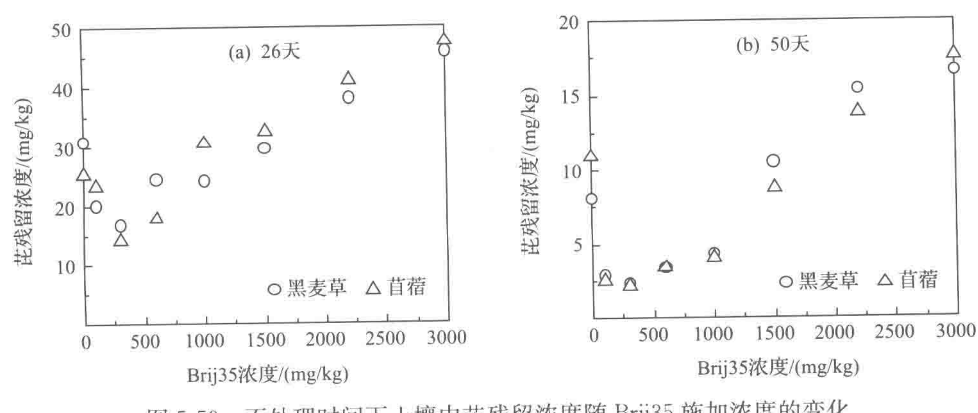


图 5-59　不处理时间下土壤中芘残留浓度随 Brij35 施加浓度的变化

图 5-60 和 5-61 分别为 SDS 和 CTMAB 存在下，种植黑麦草的土壤中芘残留浓度与表面活性剂浓度的关系。显然，加入 SDS 无助于黑麦草修复芘污染土壤；

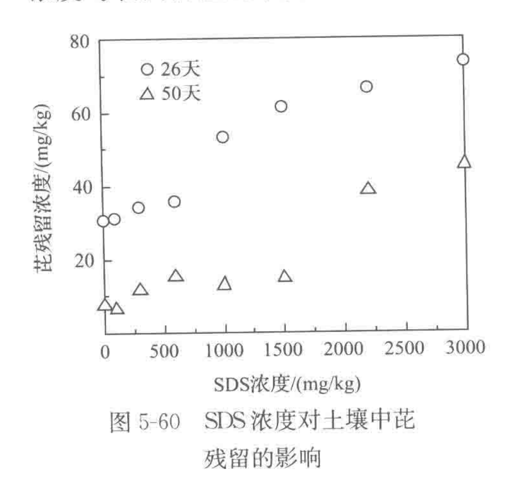


图 5-60　SDS 浓度对土壤中芘残留的影响

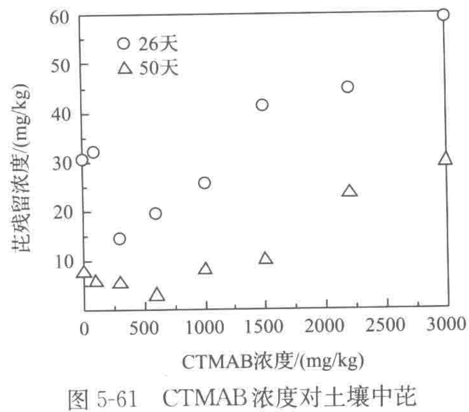


图 5-61　CTMAB 浓度对土壤中芘残留的影响

芘的残留浓度随SDS施入量提高而增大。图5-61表明，少量CTMAB(≤600 mg/kg)能降低土壤中芘的残留浓度，提高植物修复的效率。如浓度为600 mg/kg时，种植黑麦草的土壤中芘的去除率为96.99%，残留浓度为3.16 mg/kg，低于对照处理(芘残留浓度为8.12 mg/kg)；但浓度≥1500 mg/kg时，CTMAB则降低黑麦草修复芘污染土壤的效率。综上所述，SDS不能用作植物修复有机污染土壤的增效试剂；而施加少量的Tween 80、Brij35和CTMAB可提高植物修复有机污染土壤的效率。

表面活性剂增强植物修复土壤芘污染的效率，主要是表面活性剂能显著增强(土著)微生物降解有机污染物，同时增强了植物的吸收积累。植物吸收积累对表面活性剂增效修复芘污染土壤的相对贡献见表5-21。不同种类和浓度表面活性剂处理的土壤中，植物(黑麦草和苜蓿草)积累芘占土壤总降解量的比例均不足0.1%，表明植物吸收积累不是表面活性剂增强植物修复效率的主要原因。

表5-21　植物积累对土壤中芘降解的贡献率(以26天为例)

植物	表面活性剂	C_s/(mg/kg)	D_T/mg	P_a/μg	P_a/D_T/%
P2	Tween80=100 mg/kg	22.25	16.57	8.668	0.052
P2	Tween80=300 mg/kg	11.43	18.73	6.897	0.037
P2	Tween80=600 mg/kg	19.91	17.04	4.022	0.024
P2	Tween80=1000 mg/kg	21.50	16.72	6.525	0.039
P2	Tween80=1500 mg/kg	27.28	15.56	9.114	0.059
P2	Tween80=2200 mg/kg	24.63	16.09	6.120	0.038
P2	Tween80=3000 mg/kg	19.95	17.03	8.312	0.049
P2	Brij35=1000 mg/kg	30.73	14.87	12.62	0.085
P1	无	30.64	14.89	1.366	0.009
P1	Tween80=1000 mg/kg	17.46	17.53	0.770	0.004
P1	Brij35=1000 mg/kg	24.15	16.19	1.429	0.009
P1	SDS=1000 mg/kg	53.09	10.40	1.594	0.015
P1	CTMAB=1000 mg/kg	25.81	15.86	0.813	0.005

注：P1为黑麦草，P2为苜蓿草；C_s为26天后土壤中芘含量；D_T为土壤中芘的总降解量；P_a为植物积累量

图5-62为不同表面活性剂处理的有无植物土壤中芘残留浓度与表面活性剂浓度的关系。结果表明，无植物和有植物时，表面活性剂对土壤中芘残留浓度的影响基本一致，但种植植物时土壤中芘的残留浓度更低，进一步表明表面活性剂强化植物修复的主要机制为表面活性剂增强(土著)微生物降解芘。必须指出，CT-MAB明显抑制植物生长，对微生物也有毒害作用；但少量CTMAB可促进植物修

复芘污染土壤的效率。

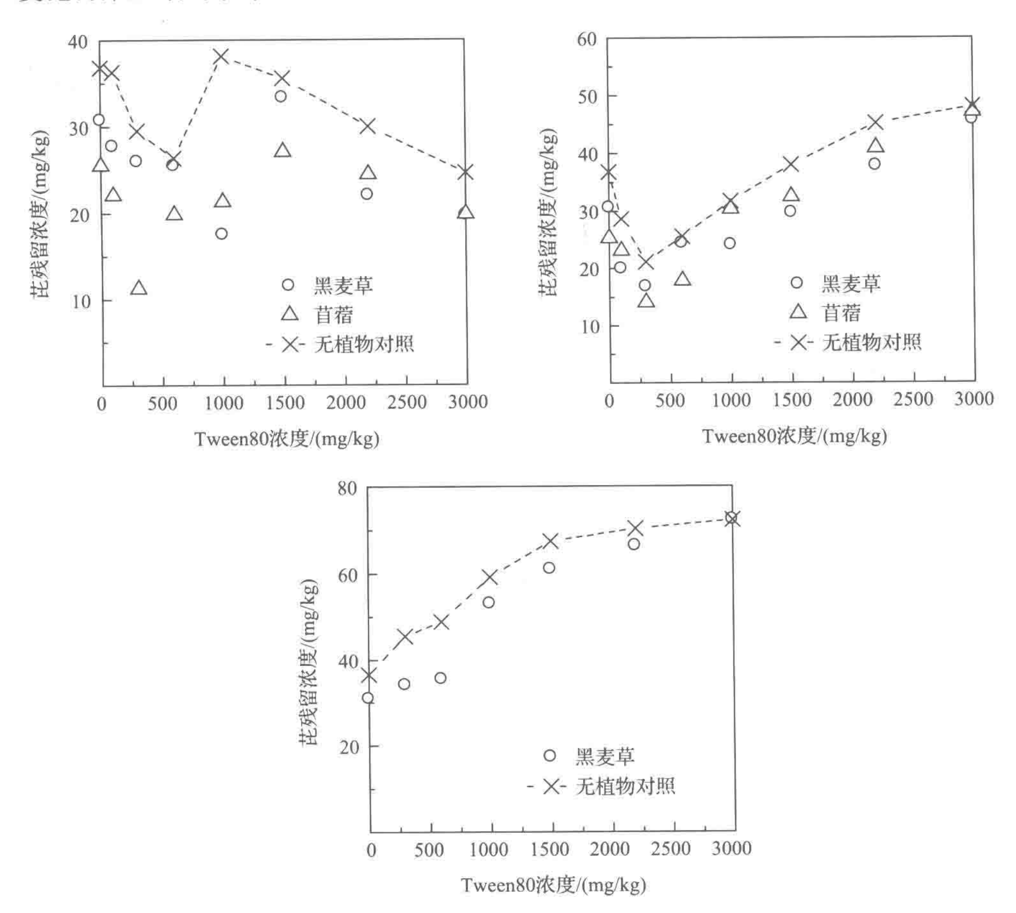


图 5-62　不同表面活性剂浓度下土壤中芘的残留浓度(26 天)

5.5　表面活性剂增强微生物降解有机污染物及其作用机制

以 PAHs 为有机污染物的代表,研究了单一、混合表面活性剂增强微生物降解有机污染物的作用及其机制,探讨了土-水体系中 SDS-Triton X-100 对微生物降解有机污染物的影响,为发展有机污染土壤微生物修复技术提供理论依据。

5.5.1　非离子表面活性剂对微生物降解有机污染物的作用

非离子表面活性剂能增强微生物降解有机污染物。Triton X-100 (TX100)、Triton X-114 (TX114)、Triton X-305 (TX305)和 Triton X-405 (TX405)等非离子表面活性剂存在下,溶液中菲的微生物降解随时间变化的趋势见图 5-63。结果

表明，当 Triton X-100、Triton X-114、Triton X-305 和 Triton X-405 浓度均为 1000 mg/L 时，0.8 mg/L、6 mg/L 和 12 mg/L 菲分别在 24 h、40 h 和 48 h 内完全降解。在微生物降解菲的过程中，微生物对高浓度的菲有一个适应期；随溶液中菲浓度增大至水溶解度以上，菲的降解出现一个平台，即菲降解量不随时间而增大；溶液中菲浓度越高，适应期也相应延长。菲浓度为 6 mg/L 时，适应期约为 12 h，菲浓度为 12 mg/L 时，适应期延长至 24 h。但过了适应期，菲的微生物降解非常迅速，60 h 内三个浓度的菲均被完全降解。事实上，扣除适应期，菲降解速率是相近的，见图 5-64。

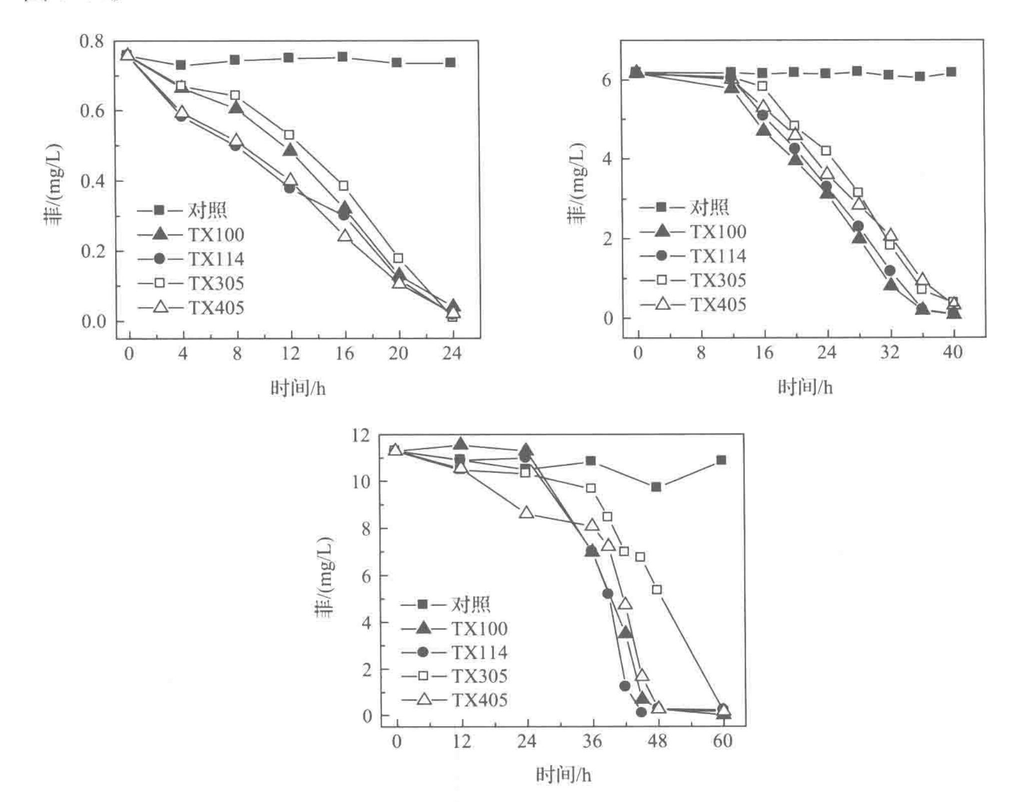


图 5-63　不同表面活性剂对水溶液中微生物降解不同初始浓度菲的影响

5.5.2　阴-非离子混合表面活性剂对微生物降解有机污染物的作用

1. 水溶液体系

图 5-65 为单一和混合表面活性剂对溶液中微生物降解菲的影响。抑菌对照试验表明，试验时间内菲的挥发损失可忽略不计。当 SDS 浓度为 2.0 mmol/L (577 mg/L)时，0.64 mg/L 菲在 24 h 内被完全降解；但当 SDS 浓度增至 5.0 mmol/L

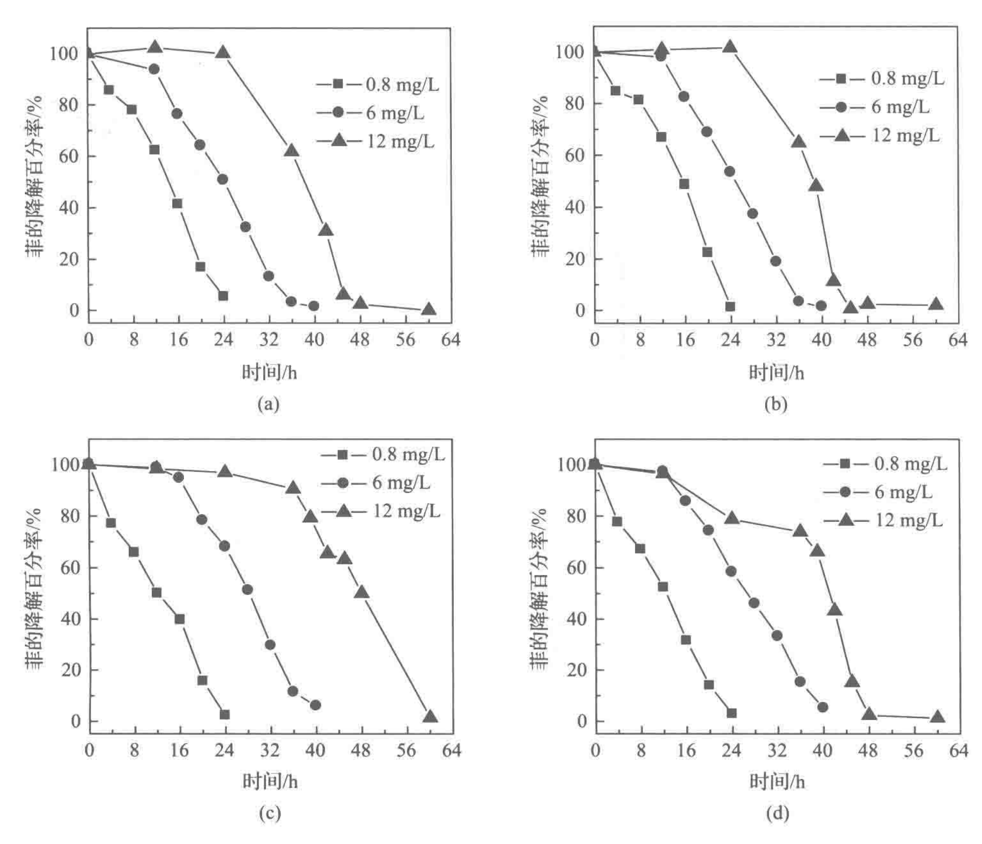


图5-64 表面活性剂对微生物降解不同浓度菲的影响

(a) TX100; (b) TX114; (c) TX305; (d) TX405

(1442 mg/L)时,0.67 mg/L 菲在试验时间内没有完全降解,在36 h后菲的降解受到明显的抑制[图5-65(a)]。Tiehm[57]曾报道,因为SDS作为碳源优先被降解菌利用,加入过高浓度的SDS会降低四环PAHs的降解速率。SDS对疏水性有机污染物的增溶容量较小,要达到增溶-洗脱效果需使用高浓度SDS,但高浓度SDS会对微生物降解菲产生抑制作用。因此,不宜采用阴离子表面活性剂增效修复有机污染土壤。如前所述,SDS与非离子表面活性剂混合后,CMC大大降低,混合表面活性剂的胶束增溶容量较大,溶解于混合表面活性剂中的PAHs能否被微生物所利用?阴-非混合表面活性剂是否可作为PAHs污染土壤微生物修复的增效试剂?为此,笔者等对此做了较为深入的研究。

图5-65(b)显示在0.5 mmol/L(655 mg/L)Tween 80溶液中,17.39 mg/L菲在60 h内完全降解;在2.0-0.5 mmol/L的SDS-Tween 80溶液中,菲的降解速率较使用单一Tween 80时稍快;在5.0-0.5 mmol/L SDS-Tween 80溶液中,26.80 mg/L菲在96 h内降解完全。从降解曲线的斜率看,溶解于2.0-1.0 mmol/L

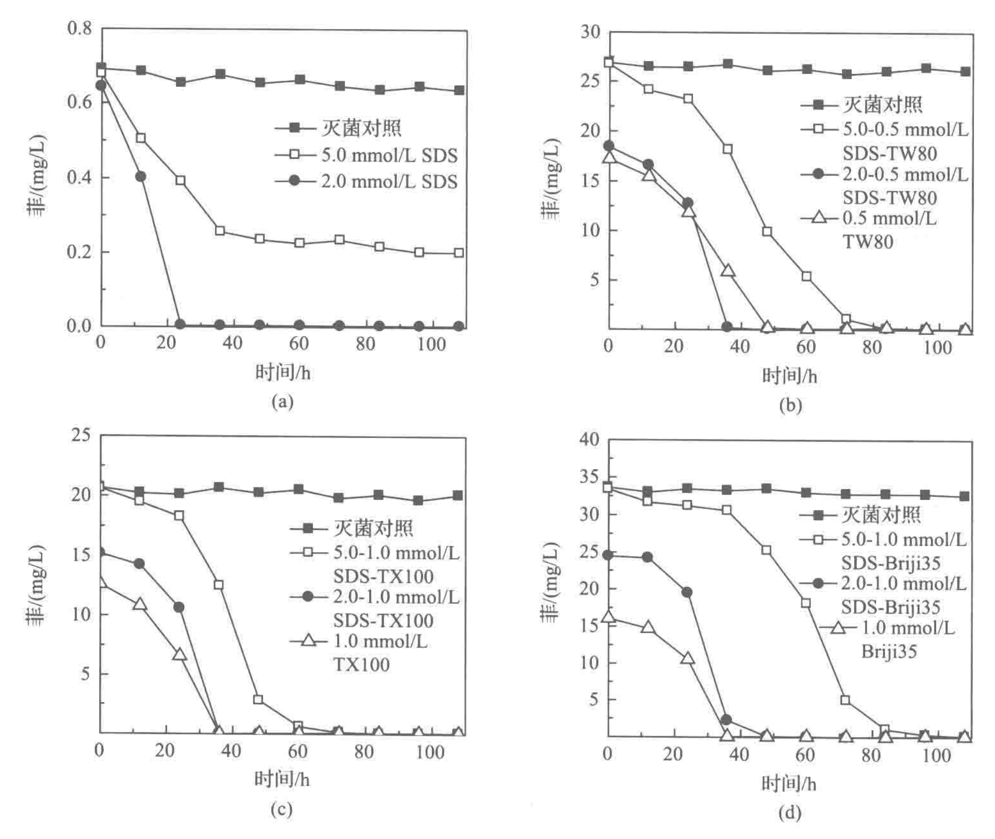


图 5-65　溶液中单一或混合表面活性剂对微生物降解菲的影响

(a) SDS；(b) Tween 80(TW80)和 Tween 80-SDS；(c) TX100 和 TX100-SDS；(d) Brij35 和 Brij35-SDS

和 5.0-1.0 mmol/L SDS-Triton X-100 溶液中菲的降解速率与1.0 mmol/L(625 mg/L) Triton X-100 溶液中大致相同[图 5-65(c)]。菲在1.0 mmol/L(1200 mg/L)Brij35 溶液中可以为降解菌所利用；2.0-1.0 mmol/L 和 5.0-1.0 mmol/L SDS-Brij35 体系中，菲降解出现滞后现象，其中溶解态菲分别在 48 h 和96 h 内降解完全[图 5-65(d)]。

大量研究表明，表面活性剂可强化微生物修复 PAHs 污染土壤[58-60]。表面活性剂强化修复有机污染土壤主要是通过改善有机污染物在土-水-微生物界面之间的传质过程实现的；其中增溶作用和降低土-水界面张力是促进有机污染物自土壤表面向水相传输的主要方式。实际上有机污染物在土-水界面的传质过程主要是通过增溶作用完成，因此，表面活性剂的增溶容量及其使用效率的高低，很大程度上决定了强化修复的成本。非离子表面活性剂对微生物的毒性较小，增溶容量大，但其在土壤颗粒表面的吸附作用降低了其使用效率；阴离子表面活性剂易在土壤上产生沉淀损失，同时增溶容量小。为提高增溶-洗脱效率，修复应用时需要投入

较高浓度的单一表面活性剂，高浓度的表面活性剂易对微生物降解有机污染物产生抑制作用。阴-非离子混合表面活性剂可显著提高增溶-洗脱土壤中疏水性有机污染物的效率，为微生物降解有机污染物奠定良好的基础。而存在于混合表面活性剂胶束溶液中菲等有机污染物可被驯化菌株完全降解，没有出现单一 SDS 情况下的抑制作用。因此，阴-非离子混合表面活性剂在有机污染土壤修复中具有良好的应用前景。

2. 土-水体系

研究了土-水体系中，单一及混合表面活性剂对微生物降解菲的影响。土壤固相中菲浓度随时间变化的趋势如图 5-66 所示。结果表明，对照样品（灭菌）中菲的残留浓度平稳下降，96 h 后菲的浓度为 5.75 mg/kg。在单一 Triton X-100 或混合表面活性剂存在下，菲的残留浓度快速下降，其下降程度与体系中 SDS 浓度呈负相关。例如，在摩尔比为 1∶9、1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100 混合体系中，96 h 后菲的残留浓度量分别是 0.50 mg/kg、2.14 mg/kg、2.65 mg/kg、3.01 mg/kg 和 3.21 mg/kg。

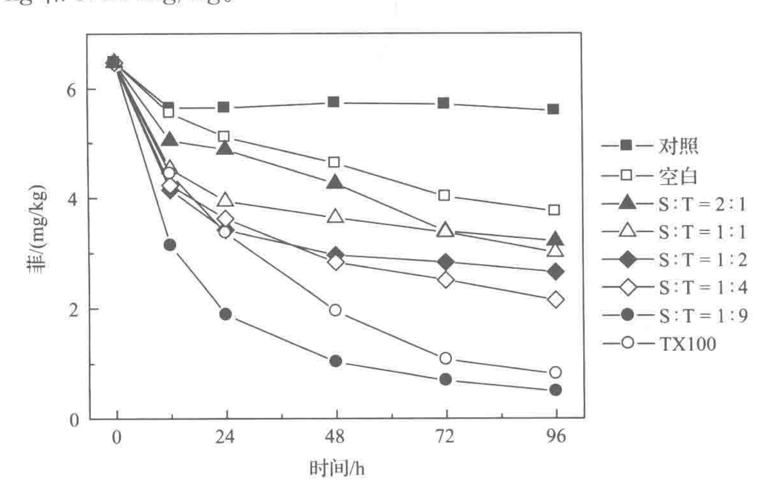


图 5-66　土-水体系中表面活性剂对微生物降解菲的影响

土壤液相中菲浓度变化如图 5-67 所示。在所有体系中，菲浓度均远低于其水中的溶解度，并随实验时间呈现先升高后降低趋势。在无表面活性剂的空白实验（未灭菌）中，溶液中菲浓度最大值出现在 48 h，说明在实验前期菲的解吸速率大于降解速率。在 Triton X-100 或混合表面活性剂体系中，菲浓度最大值均提前至 12 h，且菲的浓度均低于对照组。说明表面活性剂促进了菲的微生物降解。同时，液相中菲浓度与混合表面活性剂体系中 SDS 浓度呈负相关。例如，空白样品中 96 h 后菲浓度为 0.033 mg/L，摩尔比为 1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100

存在下，液相中菲的浓度分别是 0.012 mg/L、0.016 mg/L、0.022 mg/L 和 0.028 mg/L，此时 Triton X-100 和 1∶9 SDS-Triton X-100 体系中已检测不到菲。

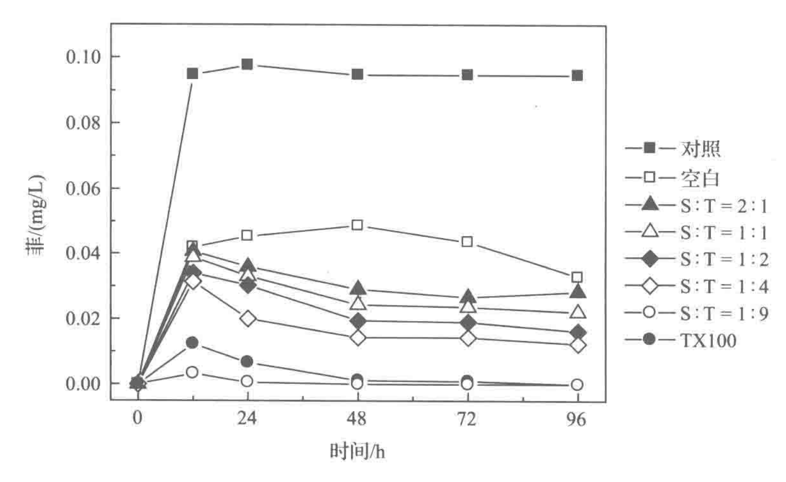


图 5-67　土壤中液相菲的微生物降解

土-水体系中，菲的总残留量是液相和固相菲残留量的总和。图 5-68 表明，空白样品中菲的残留量平稳下降，96 h 后菲的总残留量为 8.15 mg。Triton X-100 及混合表面活性剂存在下，菲的总残留量快速下降，且下降程度与体系中 SDS 的浓度呈负相关。例如，在摩尔比为 1∶9、1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100 混合体系中，96 h 后菲的总残留量分别是 0.99 mg、4.54 mg、5.62 mg、6.46 mg 和 6.99 mg。

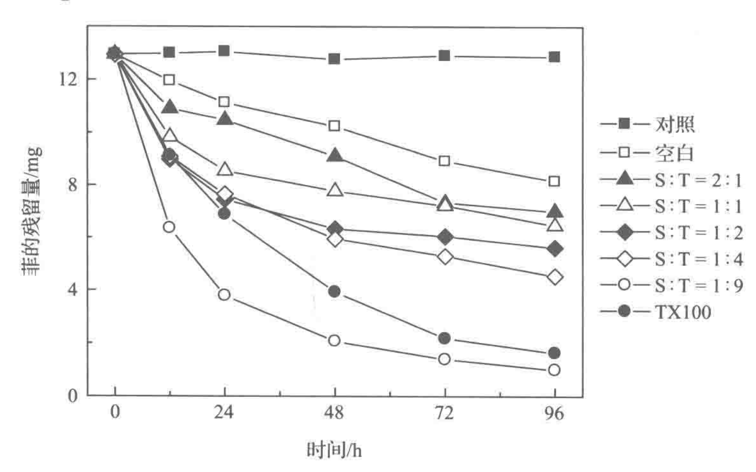


图 5-68　土-水体系中混合表面活性剂对菲总残留量的影响

土-水体系中菲的总降解率如图 5-69 所示。空白样品中，96 h 后 32%的菲被降解。Triton X-100 及混合表面活性剂体系中，菲的总降解率均高于空白样品。

其中混合表面活性剂存在下,降解程度与其中 SDS 浓度呈负相关。例如,在摩尔比为 1∶9、1∶4、1∶2、1∶1 和 2∶1 的 SDS-Triton X-100 混合体系中,96 h 后菲的总降解率分别是 92%、65%、57%、50%和 46%,其中只有 1∶9 SDS-Triton X-100 体系中菲的降解效率优于单一 Triton X-100 体系。为此,以这两个表面活性剂体系为例,进一步考察不同表面活性剂浓度对菲降解效率的影响。

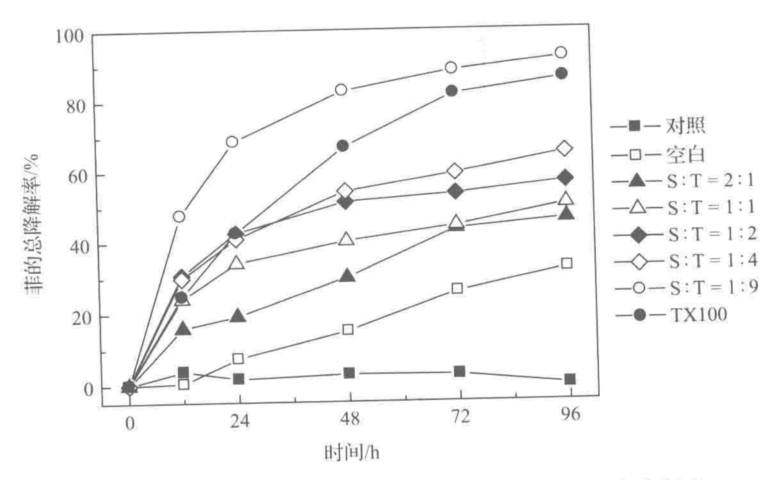


图 5-69　土-水体系中混合表面活性剂对菲总降解率的影响

土-水体系中,Triton X-100 浓度变化对菲总残留量的影响见图 5-70。空白样品中,菲的总残留量平稳下降,168 h 后为 6.21 mg。Triton X-100 能增强微生物降解菲,不同浓度 Triton X-100 存在下,菲的降解速率依次是 2.2 mmol/L>1.9 mmol/L>1.6 mmol/L>2.5 mmol/L>1.3 mmol/L>1.0 mmol/L,168 h 后菲的

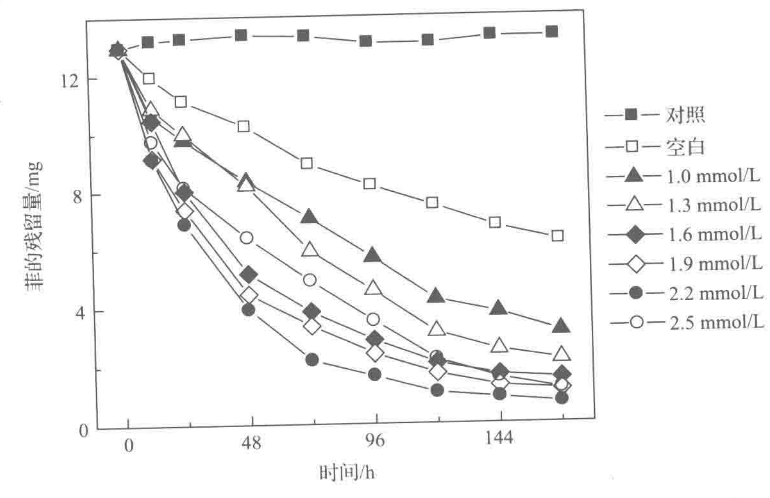


图 5-70　不同浓度 Triton X100 对土-水体系中菲总残留量的影响

总残留量分别为 0.69 mg、1.14 mg、1.16 mg、1.53 mg、2.16 mg 和 3.10 mg。土-水体系中，1∶9 的 SDS-Triton X-100 浓度变化对菲总残留量的影响见图 5-71。168 h 后，SDS-Triton X-100 混合表面活性剂体系中菲基本降解完全；不同浓度中菲的降解速率依次是 1.6 mmol/L>1.9 mmol/L>1.3 mmol/L>2.2 mmol/L>1.0 mmol/L，菲的总残留量分别为 0.66 mg、0.91 mg、1.01 mg、1.08 mg 和 1.12 mg。

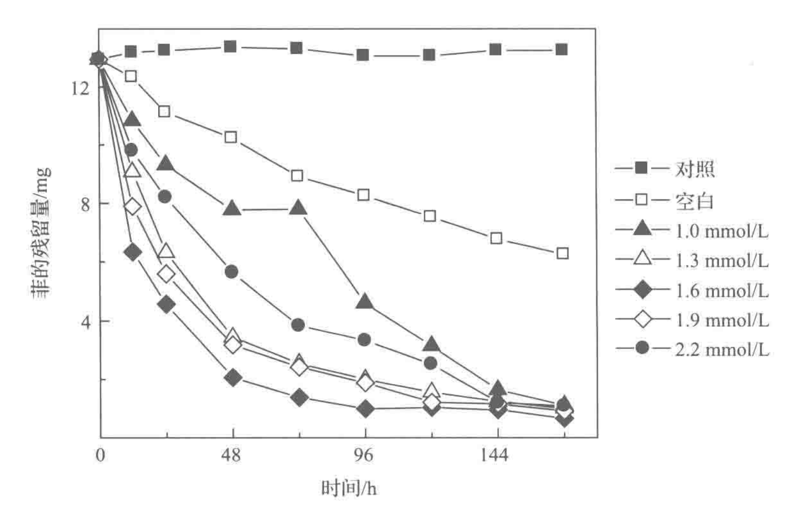


图 5-71　SDS-Triton X-100(S∶T=1∶9)对土-水体系中菲总残留量的影响

由图 5-70 和图 5-71 可知，1∶9 的 SDS-Triton X-100 混合体系中菲的降解速率大于单一 Triton X-100 体系。在 Triton X-100 浓度为 1.6 mmol/L 的1∶9混合体系中，12 h 后约 50%的菲被降解，见表 5-22。24 h 后，Triton X-100 浓度为 1.0 mmol/L、1.3 mmol/L、1.6 mmol/L 和 1.9 mmol/L 的1∶9 SDS-Triton X-100 混合体系中菲的降解速率分别是相应单一 Triton X-100 体系的 115%、223%、170%和 132%。

研究表明，1∶9 的 SDS-Triton X-100 增大了菲从土壤固相上的解吸速率，因此相应体系中微生物降解菲的速率普遍大于单一 Triton X-100 体系；另一方面，随表面活性剂浓度的增大，对微生物降解的抑制也逐渐显现出来。低浓度的表面活性剂能促进菲的生物降解，而高浓度表面活性剂会抑制菲的降解，存在一个最佳的促进降解浓度。表面活性剂存在下，有机污染物从土壤固相的解吸加快，且与混合体系中 SDS 浓度呈正相关；对于微生物降解，SDS 含量较低时能促进菲的生物降解，但 SDS 浓度增大会抑制菲的生物降解；在某一浓度前解吸加快占主导，则促进菲的降解，超过这一浓度，抑制作用占主导，则总体表现为降解效率降低。因此，选择一个合适配比和浓度的混合表面活性剂体系，在表面活性剂强化修复有机污染土壤中非常关键。

表5-22 不同浓度TX100和混合表面活性剂(S∶T=1∶9)存在下菲的总降解率(%)

	TX100/(mmol/L)	时间							
		12h	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h
单一TX100	空白	4.69	14.15	21.02	31.17	36.25	41.92	47.73	51.77
	1.0	18.17	24.45	35.54	45.64	56.19	67.27	70.84	76.04
	1.3	16.15	22.92	36.75	54.38	64.88	76.11	80.80	83.36
	1.6	19.30	38.12	60.13	70.38	78.07	84.15	87.28	88.20
	1.9	29.25	43.12	65.59	74.25	81.63	86.83	90.11	91.22
	2.2	29.55	47.01	69.77	83.26	87.47	91.90	93.22	94.70
	2.5	24.81	37.15	50.78	62.22	72.97	83.16	88.07	91.01
S∶T=1∶9	1.0	16.37	28.01	39.95	39.85	64.35	75.71	87.35	91.39
	1.3	29.89	51.20	73.37	80.34	84.59	87.92	90.41	92.20
	1.6	51.05	64.66	84.07	89.32	92.36	92.03	92.61	94.91
	1.9	39.10	56.76	75.44	81.35	85.47	90.65	91.01	92.96
	2.2	24.30	36.66	56.43	70.34	74.31	80.56	90.67	91.62

5.5.3 表面活性剂增强微生物降解PAHs的微观机制

表面活性剂能调控疏水性有机污染物在微生物-水界面行为及降解过程[61]，如促进微生物细胞释放脂磷壁酸(LTA)，从而提高细胞表面的疏水性，由此增强微生物吸附疏水性有机污染物；表面活性剂能提高微生物细胞不饱和脂肪酸的含量[62]，从而改善细胞膜的流动性及疏水性有机污染物的跨膜传输；表面活性剂能提高微生物的降解酶活性[63]，从而促进有机污染物的代谢降解。

1. 表面活性剂对微生物脂肪酸含量的影响

利用气相色谱-质谱(GC-MS)定量分析了菲降解过程中，表面活性剂对SA01菌和SA02菌细胞脂肪酸组成和含量的影响(图5-72)。结果表明，Tween80和SDBS对SA01菌饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的组成比例有显著影响($p<0.05$)。当无表面活性剂存在时SA01菌分别培养4 h、6 d和12 d，总饱和脂肪酸的含量比例从86.1%下降到了83.9%，与此同时，不饱和脂肪酸的含量比例从13.9%增加到16.1%，即饱和/不饱和脂肪酸含量的比值呈现下降趋势，从6.18降低到5.20[62]。当Tween80从10 mg/L增加到80 mg/L时，饱和/不饱和脂肪酸的比值也出现下降趋势。同样，SDBS从10 mg/L增加到80 mg/L时，饱和/不饱和脂肪酸的比值呈现与Tween 80类似的趋势，见图5-73。

同样，SA02菌中检出3种不饱和脂肪酸C16∶1ω9、C18∶1ω9,12、C18∶1ω9

图 5-72　Tween80 对细菌细胞脂肪酸含量(GC-MS 测定)的影响

(a)和(c)无表面活性剂；(b)和(d)4 CMC Tween80；(a)和(b)PYR-1；(c)和(d)SA01

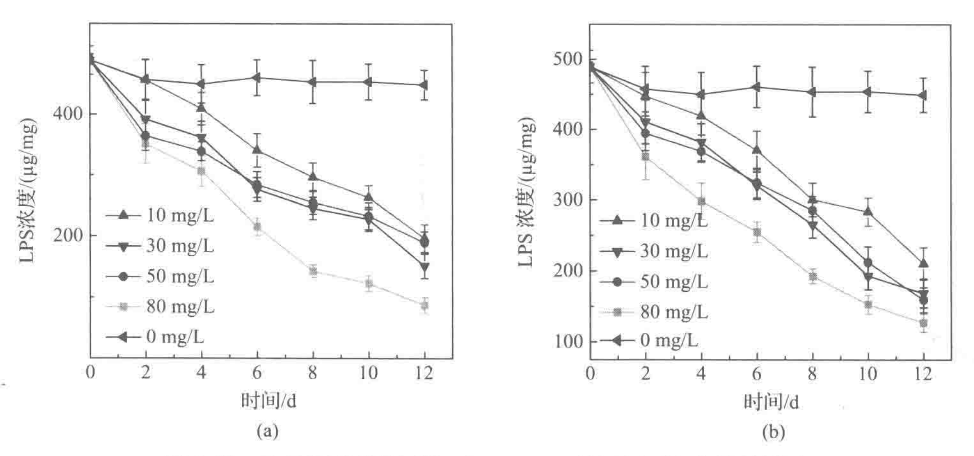


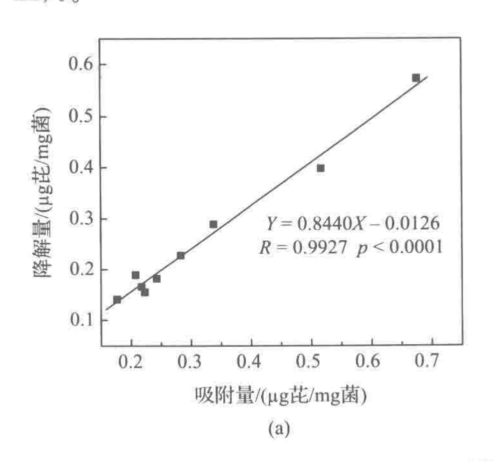
图 5-73　表面活性剂对 *Citrobacter* sp. SA01 LPS 含量的影响

(a) Tween80；(b) SDBS

和7种饱和脂肪酸，其中C15：0iso和C16：0anteiso含量处于20.2%～34.54%，这是典型节杆菌(*Arthrobacter* sp.)的脂肪酸组成。Tween 80和SDBS对SA02菌细胞脂肪酸组成和含量有较大影响。随表面活性剂浓度的增加，C16：1ω9、C18：1ω9,12和C18：1ω9的含量逐渐增加，饱和/不饱和脂肪酸的比值呈现下降的趋势，即SA02菌细胞膜流动性增加。Kaczorek等[64]研究发现*Stenotrophomonas maltophilia*生长在含柴油与皂角苷或Triton X-100的培养基中时，该菌细胞膜上的磷脂脂肪酸的烷基链会彼此远离。如细胞膜上的饱和脂肪酸变成不饱和脂肪酸，由于碳碳双键的存在，增加了碳链的空间体积和旋转自由度，其空间构象会发生一定程度的扭转[65]，导致细胞膜变得相对疏松，增加了菌细胞膜的流动性，有利于PAHs等疏水性有机污染物在细胞膜上的分配和积累[66]，对环境中PAHs等疏水性有机污染物的微生物降解起着重要作用。

2. 表面活性剂对微生物吸附PAHs的促进作用

Tween系列非离子表面活性剂对产酸克雷伯氏菌(*Klebsiella oxytoca* PYR-1)干菌体和活体吸附PAHs的影响，见图5-74。结果表明，随Tween 80浓度增大，干菌体对芘的吸附量先增大后减少，1.0 CMC(13.1 mg/L)时，吸附系数约为初始的1.55倍，促进效果最明显；之后随Tween 80浓度增加，芘的吸附量逐渐减少，8.0 CMC时，仅为初始的60.9 %。在连续培养体系中，随Tween 80浓度增大，*Klebsiella oxytoca* PYR-1活体对芘的表观去除率、吸附量和降解率均先增大后减小，在1.0 CMC左右达到最大，比无表面活性剂时分别提高15%、9%和22%。



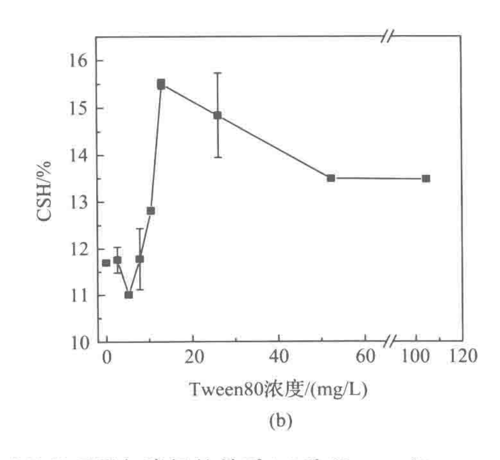


图5-74　*Klebsiella oxytoca* PYR-1活体对芘的吸附与降解的关系(a)及Tween 80对细菌细胞表面疏水性(CSH)的影响(b)

单位质量细菌对芘的降解和吸附量之间有很好的线性关系[图5-74(a)][67]，

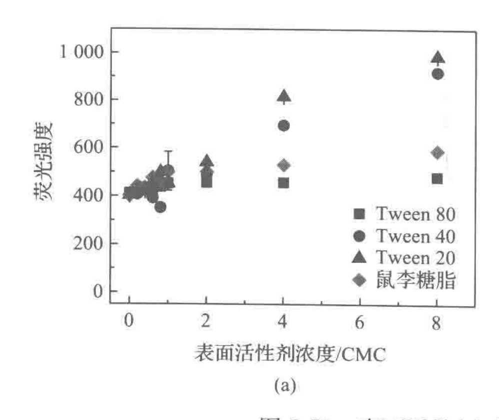
说明在合适浓度时，Tween80 能增强细菌吸附 PAHs，促进胞内降解。利用 BATH(bacterial adherence to hydrocarbon)法测定了 Tween80 对细胞表面疏水性(CSH)的影响，发现随 Tween80 浓度增大，*Klebsiella oxytoca* PYR-1 的细胞表面疏水性先降低后增大，在 1 CMC 时达到最大，是无表面活性剂对照的 1.32 倍[图 5-74(b)]。低浓度时，Tween80 的亲水端与细菌表面的亲水点位结合，形成了新的表面活性剂相疏水点位，有利于芘的吸附；超过 1 CMC 时，溶液中 Tween80 胶束的分配能力大大增强，抑制细菌对芘的吸附作用。Tween 系列表面活性剂的烷基链越长，HLB 值越小，增强细菌吸附芘的能力越大，其增强作用顺序为：Tween80＞Tween40＞Tween20。

3. 表面活性剂对细菌细胞膜性质的影响及机制

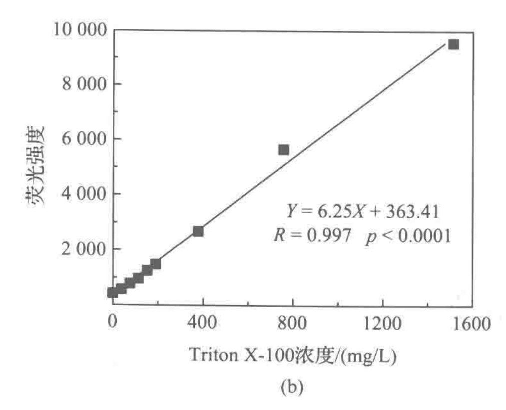
细菌细胞质膜主要由磷脂双分子层组成，决定了酶转运蛋白的合成和传输、营养物质的摄取等基本生命过程[68-71]，会影响细菌对疏水性有机污染物的吸收代谢。

1) 对细胞外膜渗透性的影响

利用荧光探针 *N*-苯基-1-萘胺(*N*-phenyl-1-naphthylamine, NPN)研究了表面活性剂对 *Klebsiella oxytoca* PYR-1 细胞外膜渗透性的影响。如图 5-75(a)所示，低浓度的 Tween 系列表面活性剂和生物表面活性剂鼠李糖脂对细胞外膜渗透性(outer membrane permeability, OMP)的影响不大，如 1 CMC 的鼠李糖脂存在下，OMP 是无表面活性剂的 1.24 倍，而 8 CMC 的鼠李糖脂则使 OMP 提高了 1.47 倍。较高浓度的 Tween 系列表面活性剂(4～8 CMC)会提高 OMP，且促进程度与表面活性剂性质相关，8 CMC 的 Tween 80、Tween 40、Tween 20 提高 OMP 的倍数分别为 1.17 倍、2.28 倍、2.44 倍。表面活性剂的烷基链越短，越易介入到外膜脂肪层间，NPN 与脂肪单体疏水尾端的结合更加容易，对 OMP 的提高程度也就越大。



(a)



(b)

图 5-75 表面活性剂对细菌细胞外膜透性的影响

乳化性能强的 Trion X-100 可显著提高 *Klebsiella oxytoca* PYR-1 的 OMP，且与表面活性剂浓度相关。NPN 的响应值与 Triton X-100 的浓度呈线性正相关[图 5-75(b)]。即使 Triton X-100 浓度很低，也可提高 OMP，如添加 0.2 CMC (37.8 mg/L)时，OMP 是无表面活性剂对照的 1.37 倍，比 8 CMC(104.8 mg/L) Tween 80 的作用还强很多。较高浓度的 Triton X-100 则对细胞膜产生部分或完全破坏，如 8 CMC(1512 mg/L)的 Triton X-100 使 OMP 提高了 23.2 倍，其对细胞膜的影响与常见的细胞外膜去稳定剂 Plxn B 相当[72]，也说明 Triton X-100 影响了细胞的完整性。

细菌细胞外膜对表面活性剂的抗性与菌种类相关。如鼠李糖脂对 *Klebsiella oxytoca* PYR-1 和 *Escherichia coli* O111 细胞外膜渗透性的影响有差异(图 5-76)。如 8 CMC 的鼠李糖脂对 *Klebsiella oxytoca* PYR-1 和 *Escherichia coli* O111 的 OMP 值分别提高 1.47 倍和 1.19 倍，其中 *Escherichia coli* O111 对表面活性剂的耐性更强。

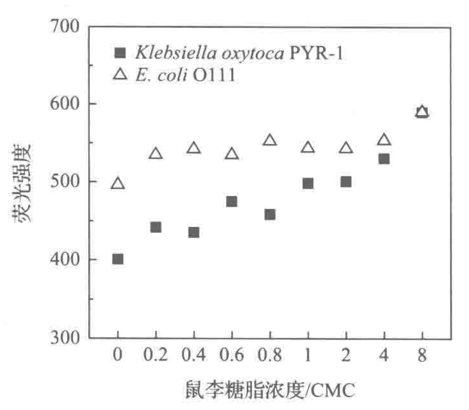
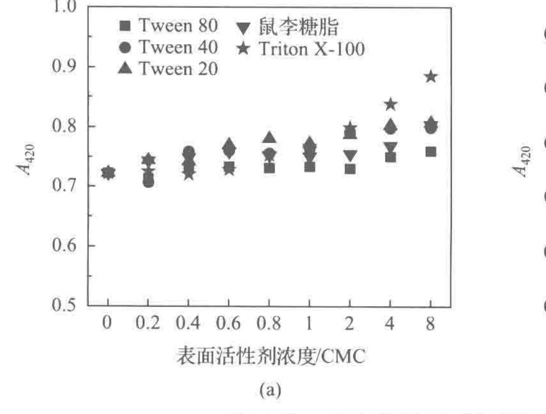


图 5-76 鼠李糖脂对不同细菌细胞外膜透性的影响

2）对细胞内膜渗透性的影响

以邻硝基苯-β-D-吡喃半乳糖苷为底物，测定了 5 种表面活性剂存在下，培养 2 h 后 *Klebsiella oxytoca* PYR-1 在 420 nm 处的光强，以反映细胞内膜渗透性(inner membrane permeability, IMP)。如图 5-77(a)所示，3 种 Tween 系列和鼠李糖脂对细菌悬液紫外光强的影响并不大，在投加浓度为 8 CMC 时，分别是无表面活性剂对照的 1.05 倍、1.11 倍、1.12 倍、1.11 倍；而与 OMP 相似，Triton X-100 有



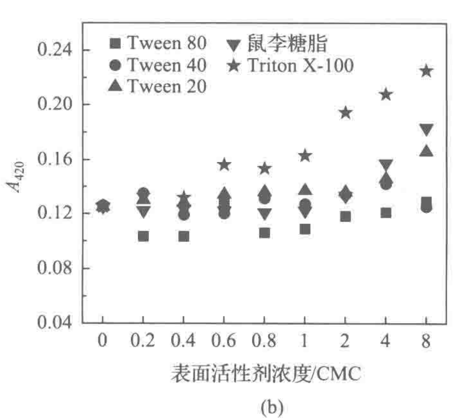


图 5-77 表面活性剂对细菌细胞内膜透性的影响

(a) 悬液；(b) 上清液

较大的促进作用，8 CMC 浓度时可提高 1.15 倍。为消除菌体自身发光的影响，离心后测定了上清液的紫外响应[图 5-77(b)]。发现 Tween 20 和鼠李糖脂对 IMP 略有影响，8 CMC 投加浓度时 IMP 是对照组的 1.33 倍和 1.47 倍，而 Triton X-100 的影响更加明显，8 CMC 时是对照组的 1.80 倍。

表面活性剂可提高 PAHs 在细胞质-细胞膜间的分配系数，促进有机污染物的跨膜传输，使其相对容易进入胞内细胞质，增强微生物降解的性能，见图 5-78。

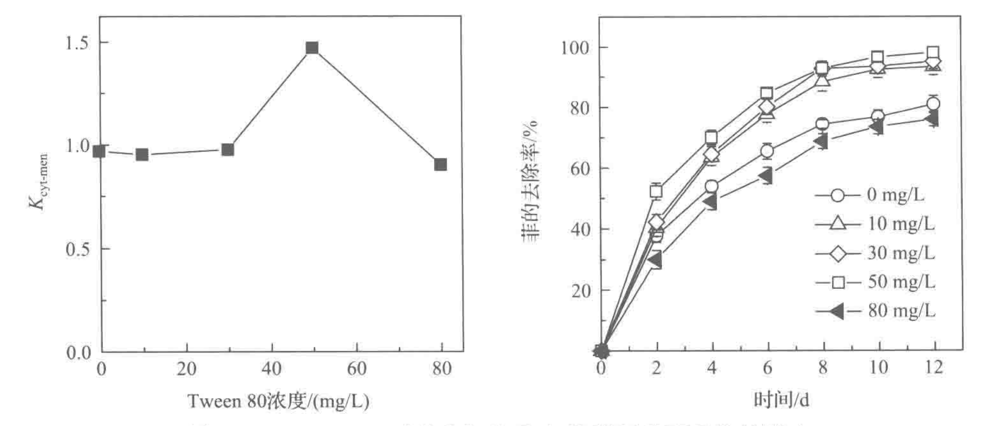


图 5-78 Tween 80 对菲在细胞质-细胞膜间分配系数的影响

4. 表面活性剂对细菌胞内 PAHs 代谢酶活性的影响

从杭州钢铁公司焦化厂附近污染土壤中分离了一株以菲为唯一碳源的细菌 *Citrobacter* sp. SA01，研究了表面活性剂对 SA01 细菌降解菲的影响，发现它以 SDS、Brij35 为唯一碳源生长，但不能利用 CTMAB 为唯一碳源生长；SDS 和 Brij35 能促进 SA01 细菌降解菲(图 5-79)。通过琼脂糖电泳分析[图 5-80(a)]及对菲降

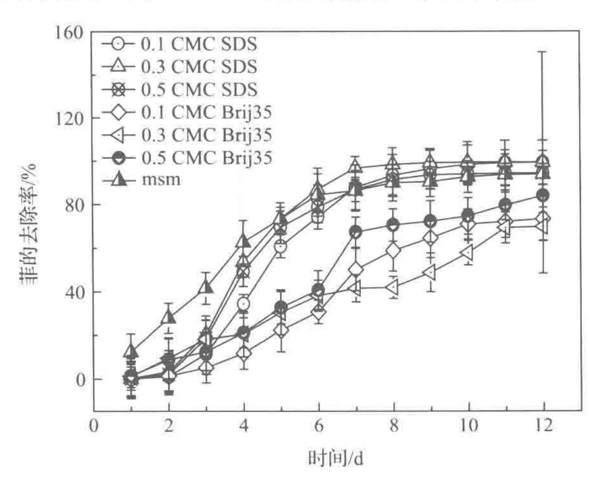


图 5-79 不同表面活性剂及浓度对 SA01 细菌降解菲(1 mg/L)的影响

解产物的GC-MS鉴定[图5-80(b)],推断SA01细菌对菲的降解为邻苯二酚途径[图5-80(c)],其关键酶为邻苯二酚-1,2-双加氧酶(C12);Tween80和SDBS均可促进C12活性,在50 mg/L时促进效果最佳,分别为对照组的2.30倍和2.39倍。

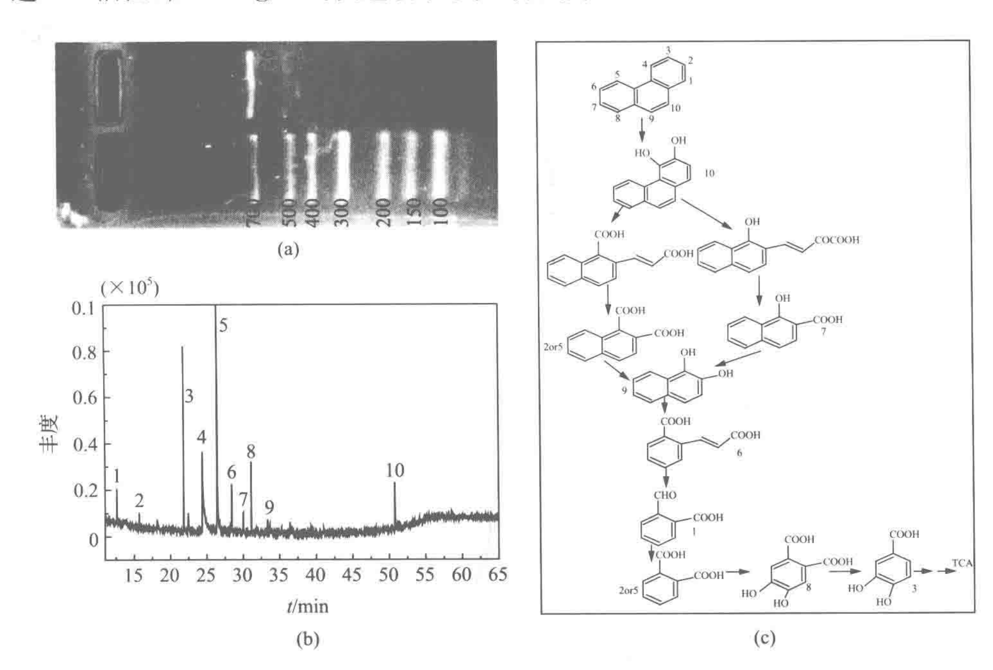


图5-80 *Citrobacter* sp. SA01代谢途径及关键降解酶

(a) Cat A基因扩增3%琼脂糖电泳;(b) 菲的SA01降解产物GC-MS图;(c) SA01降解菲的代谢途径

5.6 表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染农田土壤

探明表面活性剂增强植物吸收/微生物降解有机污染物影响及机理,是发展表面活性剂强化植物-微生物联合修复有机污染土壤新技术的重要基础。

表面活性剂强化植物修复有机污染土壤,主要是通过增溶-洗脱吸附在土壤上的有机污染物,改善植物根际微环境,促进植物吸收积累有机污染物,显著增强土著微生物的降解来实现的。南京板桥PAHs污染农田土壤现场修复工程(图5-81)实践表明,在有机污染土壤中添加生物表面活性剂鼠李糖脂,显著提高了黑麦草、苜蓿等植物修复PAHs污染土壤的效率。6个月内土壤PAHs的去除率从17.8%~25.6%(无表面活性剂)提高到40%以上,对植物生长没有影响。生物表面活性剂鼠李糖脂主要通过促进土著微生物降解PAHs,实现强化植物修复有机污染土壤。因此,表面活性剂强化植物修复有机污染土壤,实际是强化植物-微生

物联合修复有机污染土壤。如在有机污染农田土壤中，添加适量的生物表面活性剂鼠李糖脂、再接种 PAHs 专性降解菌和菌根真菌，可显著提高黑麦草、苜蓿等植物修复 PAHs 污染土壤的效率，6 个月内 PAHs 的去除率从 42.41%～48.35%(无表面活性剂，仅接种 PAHs 专性降解菌和菌根真菌)提高到 70%以上；其中生物表面活性剂鼠李糖脂显著增强了 PAHs 专性降解菌和菌根真菌降解有机污染物的性能。因此，表面活性剂强化植物-微生物联合修复技术在有机污染农田土壤修复中有很好的应用前景。



图 5-81　表面活性剂强化植物-微生物联合修复 PAHs 污染土壤现场工程图

5.7　表面活性剂增强吸附-阻控植物吸收-强化微生物修复一体化技术

我国人多地少，仍需要在土壤污染地区生产安全农产品。首先可根据耦合叶面吸收因子的限制-分配模型，预测种植在污染土壤上农产品中有机污染物的浓度水平，以选择种植合适的农作物。如土壤污染较重，难以生产安全农产品，则可先用阳-非离子混合表面活性剂增强土壤吸附固定，以阻控植物吸收积累有机污染物，保障农产品安全剂生产。当作物收割后，再用非离子表面活性剂增溶-洗脱土壤中吸附态有机污染物，并增强微生物降解，以期同步实现安全农产品生产和有机污染农田土壤原位修复的目标[73]。

首先，阳-非离子混合表面活性剂能协同增强土壤吸附固定有机污染物(图 5-82)。菲在土-水界面的分配系数 K_d值为 86.2 mL/g。非离子表面活性剂 TritonX-100 或阳离子表面活性剂溴化十二烷基吡啶(DDPB)存在时，菲的 K_d^* 最

大值分别为133.2 mL/g、1439.8 mL/g；而DDPB-TritonX-100混合表面活性剂存在时，菲的K_d^*最大值为2115.6 mL/g，约为土壤本身吸附能力的24.5倍，单一DDPB增强吸附固定作用的1.47倍，单一DDPB、TritonX-100增强吸附固定作用之和的1.34倍。DDPB-TritonX-100混合表面活性剂中两者的质量比为8∶2时，其协同增强土壤吸附固定有机污染物的能力最强。如要实现相同的增强土壤吸附固定效果，使用DDPB-TritonX-100混合表面活性剂的成本比单一DDPB降低约50%，并可降低表面活性剂的生态风险。

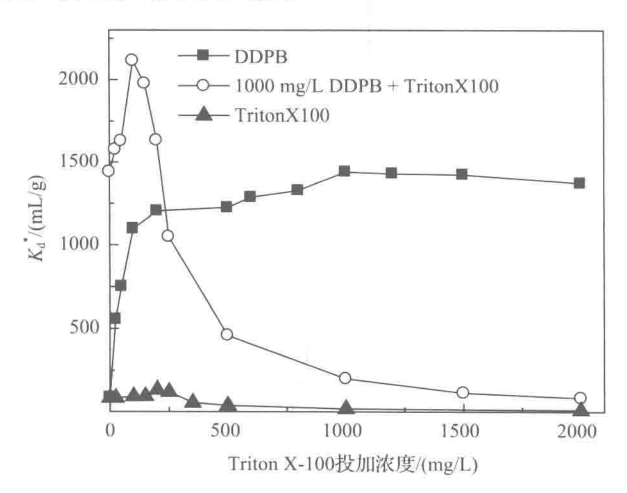


图5-82　阳-非离子混合表面活性剂对菲在土-水界面分配作用的影响

一定时间内表面活性剂能持续有效增强土壤吸附固定菲。在30天时，增强吸附固定作用最强，接近60天时，作用有所减弱；90天时与对照土壤无明显差异。常见农作物的生长期为30～60天，表明在作物生长期内，表面活性剂可有效增强土壤吸附固定有机污染物，阻控作物吸收积累污染物，保障安全农产品的生产。

其次，阳-非离子混合表面活性剂增强土壤吸附固定的有机污染物，更易被非离子表面活性剂增溶-洗脱。如用2000 mg/L Triton X-100增溶-洗脱对照组土壤或用单一DDPB、DDPB-Triton X-100混合表面活性剂增强土壤吸附固定的菲，其洗脱效率分别为75.1%、85.1%、90.2%（图5-83）。因后者土壤已吸附非离子表面活性剂，减少了后续洗脱所用非离子表面活性剂的吸附损失，有效提高了增溶-洗脱土壤中菲的效率；另一方面，阳离子表面活性剂降低了非离子表面活性剂的CMC，能协同增溶有机污染物。

最后，阳-非离子混合表面活性剂对微生物降解土壤有机污染物有促进作用。当非离子表面活性剂Triton X-100投加浓度为500 mg/kg，添加0～1000 mg/kg阳离子表面活性剂DDPB，研究了不同组成阳-非离子混合表面活性剂对土著微生

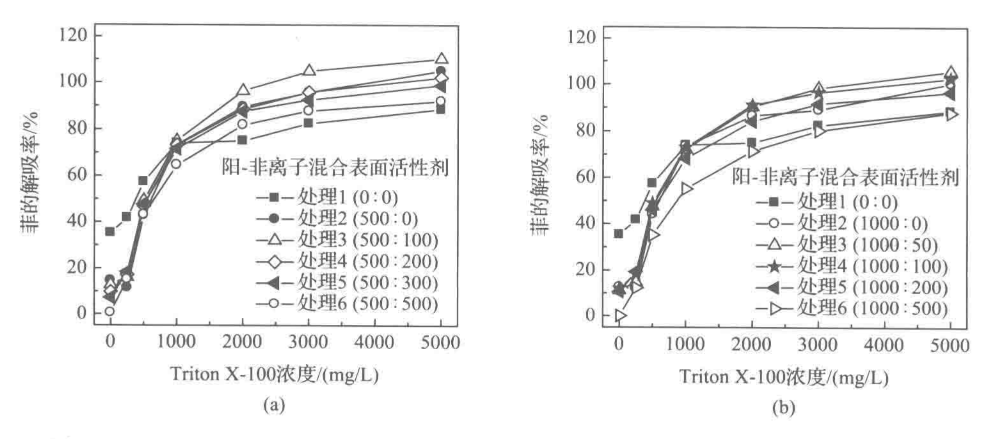


图 5-83 DDPB-Triton X-100 处理后污染土壤中菲解吸率随 Triton X-100 浓度的变化

物降解菲的影响，结果见图 5-84。发现阳-非离子混合表面活性剂存在下，菲的降解率均高于对照组；30 天时，其降解率均达 95%以上。因此，在有机污染土壤地区可以实施表面活性剂增强吸附-阻控植物吸收积累-强化微生物修复一体化技术，有望在有机污染农田土壤中实现边生产边修复，相关研究有待进一步深入。

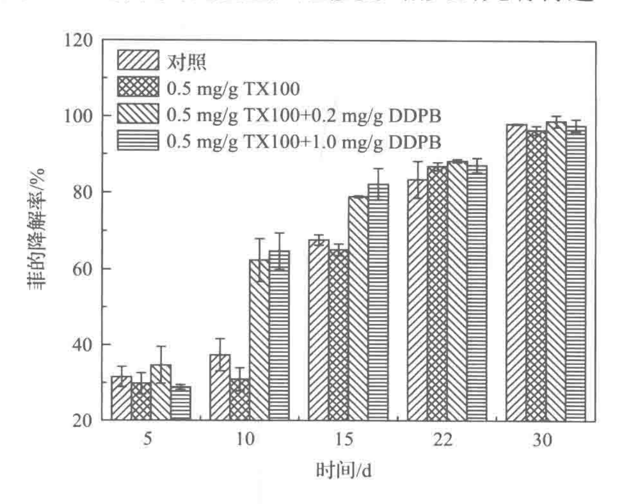


图 5-84 DDPB-TritonX-100 对微生物降解菲的影响

参考文献

[1] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复. 环境科学进展，1999：7：65-71

[2] West C C, Harwell J H. Surfactant and subsurface remediation. Environ Sci Technol, 1992, 26: 2324-2330

[3] Schnoor J L, Licht L A, McCucheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. Environ Sci Technol, 1995, 29: 318-323

[4] McCutcheon S C, Schnoor J L. Phytoremediation: Transformation and control of contaminats. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003

[5] Gao Y Z, Zhu L Z. Phytoremediation of phenanthrene and pyrene in soils. J Environ Sci, 2005, 16: 14-18

[6] Gao Y Z, Zhu L Z. Phytoremediation and its models for organic contaminated soils. J Environ Sci, 2003, 15: 302-310

[7] Reilley K L, Banks M K, Schwab A P. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. J Environ Qual, 1996, 25: 212-221

[8] Kelley S L, Aitchison, E W, Deshpande M, et al. Biodegradation of 1,4-dioxane in planted and unplanted soil: effect of bioaugmentation with *Amycolata* sp. Cb1190. Water Res, 2001, 35: 3791-3800

[9] Garrison A W, Nzengung V A, Avants J K. Phytodegradation of p,p'-DDT and the enantiomers of o,p'-DDT. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1663-1670

[10] Liste H H, Alexander M. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. Chemosphere, 2000, 40: 11-14

[11] Susarla S, Medina V F, McCutcheon S C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. Ecological Engineering, 2002, 18: 647-658

[12] Li H, Sheng G, Sheng W, Xu O. Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass. Chemosphere, 2002, 48: 335-341

[13] Fujisawa T. Model of the uptake of pesticides by plant. J Pestic Sci, 2002, 27: 279-286

[14] Chiou C T, Sheng G, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1437-1444

[15] Liste H H, Alexander M. Plant-promoted pyrene degradation in soil. Chemosphere, 2000, 40: 7-10

[16] Pinto L J, Moore M M. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant and remediation of this effluent by penicillium SPP. Environ Toxicol Chem, 2000, 19: 1741-1748

[17] Ni H W, Zhou W J, Zhu L Z. Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants. J Environ Sci, 2014, 26(5): 1071-1079

[18] Zhu L Z, Chen B L, Tao S, Chiou C T. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactant. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4001-4006

[19] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of Triton X-100 and SDBS. Environ Sci Technol, 2006, 40(13): 4274-4280

[20] Guha S, Jaffe P R, Peters C A. Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2317-2324

[21] Zhao B W, Zhu L Z, Li W, Chen B L. Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solution. Chemosphere, 2005, 58: 33-40

[22] Khan F I, Husain T Hejazi, Ramzi. An overview and analysis of site remediation technologies. J Environ Manag, 2004, 71: 95-122

[23] US Army Crops of Engineers. Soil Vapor Extraction and Bioventing. Washington, DC, 2002

[24] 殷甫祥,张胜田,赵欣,等. 气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的实验研究. 环境科学, 2011,32(5): 1454-1461

[25] 黄国强,李鑫钢,徐世民. 土壤气相抽提作用机制探讨和基本数学模型建立. 土壤学报,2004, 41(3): 394-400

[26] 刘少卿,姜林,黄喆,等. 挥发及半挥发有机物污染场地蒸汽抽提修复技术原理与影响因素. 环境科学,

2011, 32(3): 825-833

[27] 周启星,宋玉芳,等. 污染土壤修复原理与方法. 北京:科学出版社,2004

[28] Pina J, Merino J, Errazu A F, Bucalá V. Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: Influence of soil composition and treatment temperature. Journal of Hazardous Materials, 2002, B94: 273-290

[29] Merino J, Bucalá V. Effect of temperature on the release of hexadecane from soil by thermal treatment. Journal of Hazardous Materials, 2007,143: 455-461

[30] Lee WJ, Shih S I, Chang C Y, et al. Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, 2008,160: 220-227

[31] Chern H T, Bozzelli J W. Thermal desorption of organic contaminants from sand and soil using a continuous feed rotary kiln. Hazardous Industrial Wastes,1993,26: 417-424

[32] Lee K, J, Park, D Kim, B U, et al. Remediation of petroleum-contaminated soils by fluidized thermal desorption. Waste Management,1998,18(6/8): 503-507

[33] Jones D A, Lelyveld T P. Microwave heating applications in environmental engineering: A review. Resources Conservation and Recycling, 2002, 34: 75-90

[34] Rudolph A A, Huang B, Mark D,et al. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy. Chemosphere, 1998, 37(8): 142-143

[35] 高国龙,蒋建国,李梦露. 有机物污染土壤热脱附技术研究与应用. 环境工程,2012,30(1):128-131

[36] United States Environmental Protection Agency. Pump-and-Treat: underground water remediation. 1996, EPA/625/R-95-005

[37] Zhu L Z, Chiou C T. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solution. J Environ Sci, 2001, 13: 491-496

[38] Zhu L Z, Feng S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. Chemosphere, 2003, 53(5): 459-467

[39] Zhou W J, Zhu L Z. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. Environ Pollut, 2007, 147(1): 66-73

[40] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhanced of DDT and trichlorobenzene of some surfactants below and above the critical concentration. Environ Sci Technol,1989,832-838

[41] Zhou W J, Zhu L Z. Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils. Environ Pollut, 2008, 152(1): 99-105

[42] Rouse J D, Sabatini D A. Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2072-2078

[43] Jafvert C T, Heath J K. Sediment-and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (Dodecylsulfate). 1. Precipitation and micelle formation. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1031-1038

[44] Matthijs E, DeNenau H. Adsorption and desorption of LAS. Teside Detergents, 1985, 22: 299-304

[45] Zana R, Linaos P, Lange J. Fluorescence probe studies of the interactions between poly(oxythylene) and surfactant micelles and microemulsion droplets in aqueous solutions . J Phys Chem, 1985, 89: 41-44

[46] 刘建洪,刘冬,任祥忠,田德余. 荧光探针法研究聚氨酯水分散液的胶束特性. 高分子学报, 1985, 89: 41-44

[47] Shen Y H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. Chemosphere, 2001, 44: 989-995

[48] Zhou W J, Zhu L Z. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant. Environ Pollut, 2007, 147(3): 350-357

[49] Zhou W J, Wang X H, Chen C P, Zhu L Z. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite. Chem Eng J, 2013, 233: 251-257

[50] Ryan J A, Bell R M, Davidson J M, O'connor G A. Plant uptake of nonionic organic chemicals from soils. Chemosphere, 1988, 17: 2299-2323

[51] Briggs G G, Bromilow R H, Ewans A A. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of no-ionized chemicals by barley. Pestic Sci, 1982,13: 495-504

[52] Bordas F, Lafrance P, Villemur R. Conditions for effective removal of pyrene from an artificially contaminated soil using Pseudomonas aeruginosa 57SJ rhamnolipids. Environ Pollut, 2005, 138: 69-76

[53] Kuyukina M S, Ivshina I B, Makarov S O, et al. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. Environ Int, 2005, 31: 155-161

[54] Shin K, Kim K, Ahn Y. Use of biosurfactant to remediate phenanthrene-contaminated soil by the combined solubilization-biodegradation process. J Hazard Mater, 2006, 137: 1831-1837

[55] Dietz A C, Schnoor J L. Advances in phytoremediation. Environ Heal Persp, 2001, 109: 163-168

[56] William E S, Annette C D, Joel G B, et al. Uptake and transformation of trichloroethylene by edible garden plants. Water Res, 1997, 31: 816-824

[57] Tiehm A. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. Appl Environ Microbiol, 1994, 60: 258-26

[58] Yang J G, Liu X, Tao L Y, et al. Influence of nonionic surfactant on the solubilization and biodegradation of phenanthrene. J Environ Sci, 2003, 15: 859-862

[59] 宋玉芳,孙铁珩,许华夏,等. TW-80对污染土壤中菲和芘的生物降解影响. 应用与环境生物学报, 1999, 5增刊: 151-154

[60] 宋玉芳, 孙铁珩, 许华夏. 表面活性剂TW-80对土壤中多环芳烃生物降解的影响. 应用生态学报, 1999, 10: 230-232

[61] Zhang D, Zhu L Z. Controlling microbiological interfacial behaviors of hydrophobic organic compounds by surfactants in biodegradation process. Frontiers Environ Sci Eng, 2014,8(3): 305-315

[62] Li F, Zhu L Z. Surfactant-modified fatty acid composition of *Citrobacter* sp. SA01 and its effect on phenanthrene transmembrane transport. Chemosphere, 2014,107: 58-64

[63] Li F, Zhu L Z. Effect of surfactant-induced cell surface modifications on electron transport system and catechol 1,2-dioxygenase activities and phenanthrene biodegradation by *Citrobacter* sp. SA01. Bioresoure Technol, 2012, 123: 42-48

[64] Kaczorek E, Sałek K, Guzik U, Dudzinška-Bajorek B. Cell surface properties and fatty acids composition of *Stenotrophomonas maltophilia* under the influence of hydrophobic compounds and surfactants. New Biotechnology, 2012, 30: 173-182

[65] Mykytczuk N C S, Trevors J T, Leduc L G, Ferroni G D. Fluorescence polarization in studies of bacterial cytoplasmic membrane fluidity under environmental stress. Progress in Biophysics Molecular Biology, 2007, 95: 60-82

[66] Donato M M, Jurado A S, Antunes-Madeira M C, Madeira V M C. Membrane lipid composition of Bacillus stearothermophilus as affected by lipophilic environmental pollutants: An approach to membrane toxicity assessment. Archives of Environmental Contamination Toxicology, 2000, 39: 145-153

[67] Zhang D, Zhu L Z. Effects of Tween 80 on the removal, sorption and biodegradation of pyrene by *Klebsiella oxytoca* PYR-1. Environ Pollut, 2012, 164: 169-174

[68] Rauchova H, Drahota Z, Koudelova J. The role of membrane fluidity changes and thiobarbituric acid-reactive substances production in the inhibition of cerebral cortex Na^+/K^+-ATPase activity. Physiological Research, 1999, 48(1): 73-78

[69] Pande A H, Qin S, Tatulian S A. Membrane fluidity is a key modulator of membrane binding, insertion, and activity of 5-lipoxygenase. Biophysical Journal, 2005, 88(6): 4084-4094

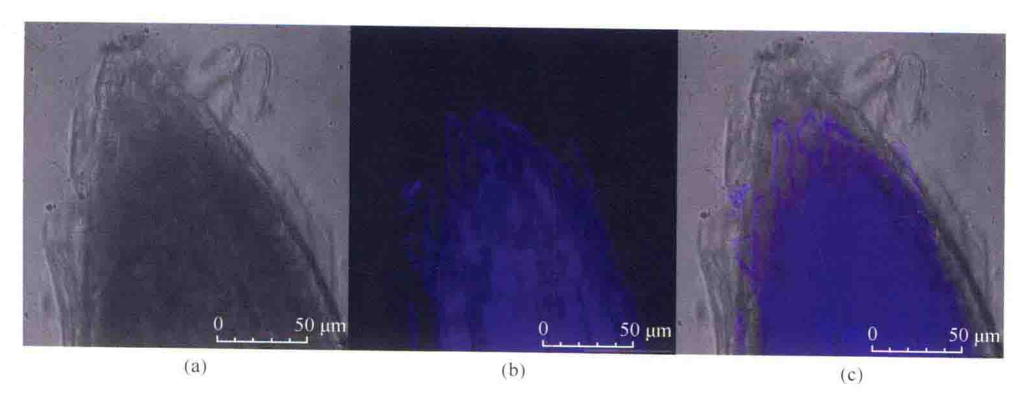
[70] Green D E, Fry M, Blondin G A. Phospholipids as the molecular instruments of ion and solute transport in biological membranes. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences, 1980, 77(1): 257-261

[71] Carriere B, Legrimellec, C. Effects of benzyl alcohol on enzyme activities and D-glucose transport in kidney brush border membranes. Biochimica Et Biophysica Acta, 1986, 857(2): 131-138

[72] Schneider J, Grosser R, Jayasimhulu K, et al. Degradation of pyrene, benz[a] anthracene, and benzo [a] pyrene by *Mycobacterium* sp. strain RJGII-135, isolated from a former coal gasification site. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(1): 13-19

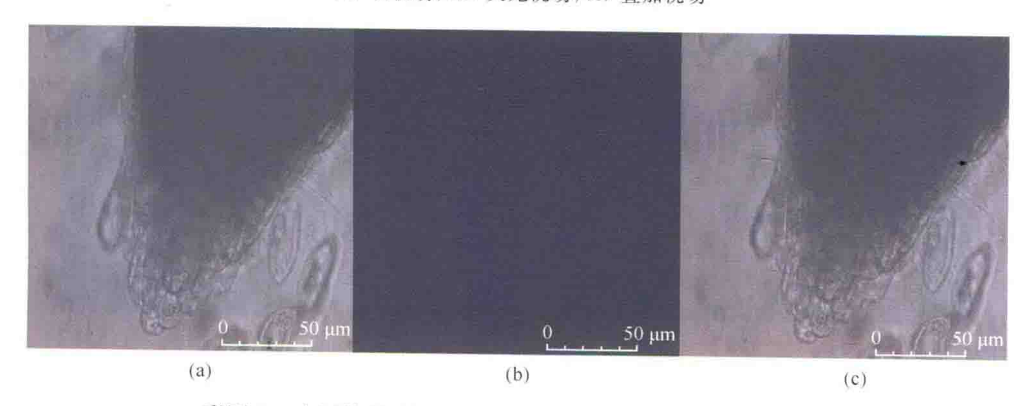
[73] Jin H W, Zhou W J, Zhu L Z. Utilizing surfactants to control the sorption, desorption, and biodegradation of phenanthrene in soil-water system. J Environ Sci, 2013, 25(7): 1355-1361

彩　图



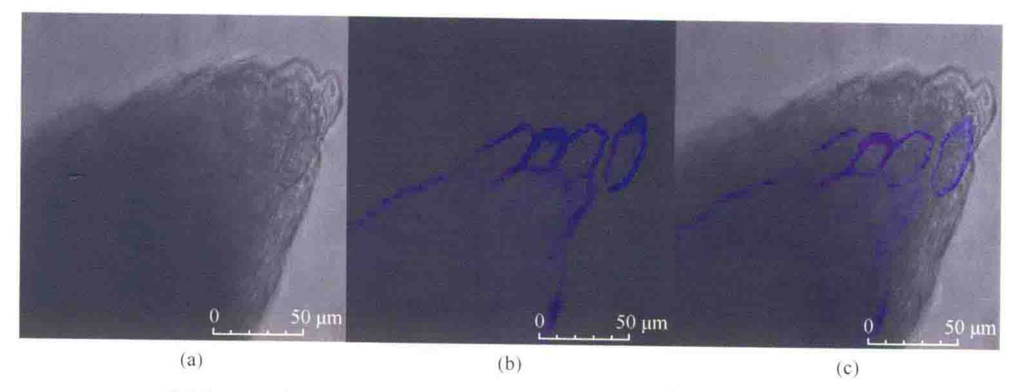
彩图 1　未污染的黑麦草根系的自体荧光

(a) 明视场;(b) 荧光视场;(c) 叠加视场



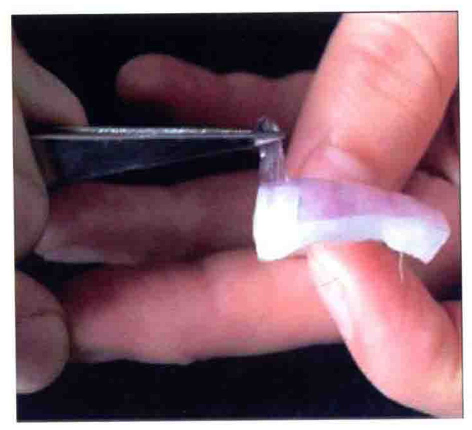
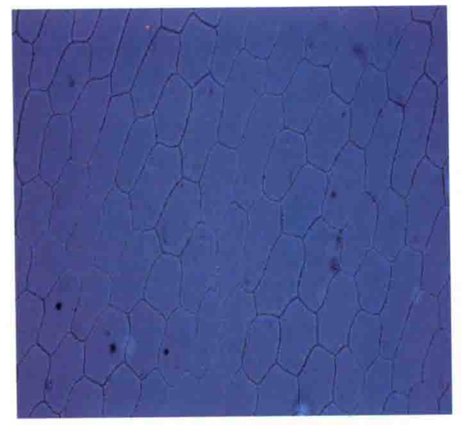
彩图 2　未污染的黑麦草根系经罗丹明 B 染色后的自体荧光

(a) 明视场;(b) 荧光视场;(c) 叠加视场

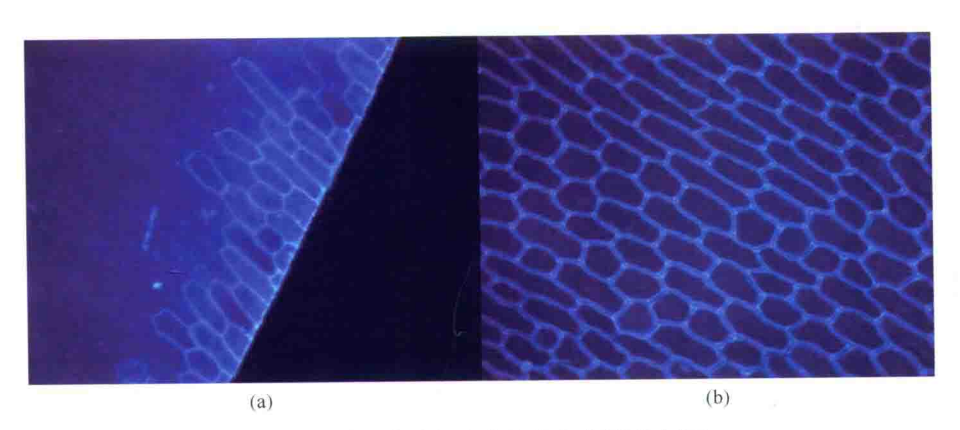


彩图 3　芘污染的黑麦草根系经罗丹明 B 染色后的 TPLCSM 图像

(a) 明视场;(b) 荧光视场;(c) 叠加视场

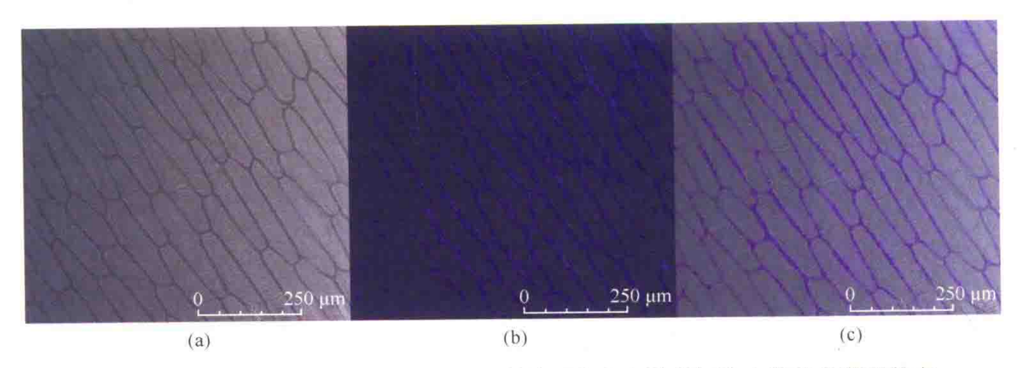
彩图 4　洋葱表皮细胞的分离方式及其显微结构



(a)　　(b)

彩图 5　洋葱表皮细胞在芘饱和水溶液中浸泡

(a) 0.5 h 和(b)6 h 后的荧光显微照片(100×)



(a)　　(b)　　(c)

彩图 6　单光子激光共聚焦扫描荧光显微镜观察芘在洋葱细胞中的吸收积累状态

(a) 明视场;(b) 荧光视场;(c) 叠加视场